

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-237045

(43)Date of publication of application : 31.08.1999

---

(51)Int.Cl. F23Q 7/00  
F23Q 7/00  
H05B 3/12  
H05B 3/18

---

---

(21)Application number : 10-038263 (71)Applicant : JIDOSHA KIKI CO LTD  
(22)Date of filing : 20.02.1998 (72)Inventor : TANAKA ARIHITO  
SAKURAI CHIHIRO  
CHIYOU KAN  
MIURA TOSHITSUGU

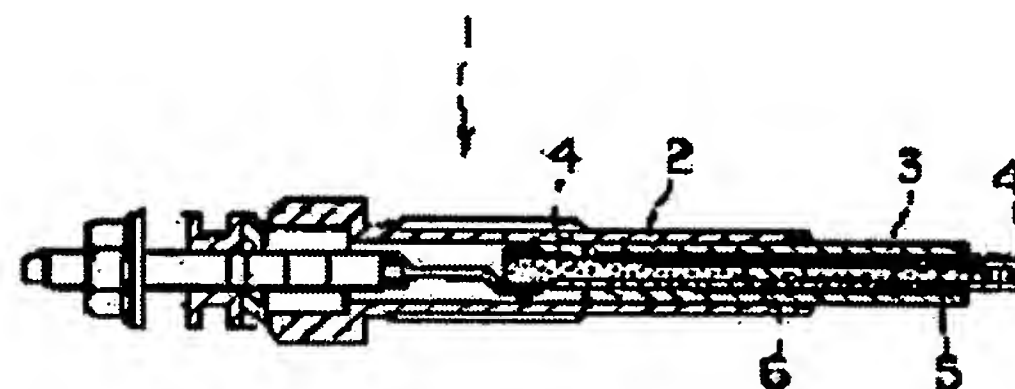
---

(54) CERAMIC HEATER OR CERAMIC GLOW PLUG AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a ceramic heater or a ceramic glow plug that suppresses the increase in resistance due to the generation of a crack in a W wire, maintains characteristics such as the oxidation resistance of ceramics, and has a long life for enabling use even at a high voltage.

SOLUTION: In a ceramics heater or a ceramics glow plug where a resistance electrical heating element being buried into ceramics is a tungsten material, a pure tungsten material is used for the tungsten material where the tungsten material has a purity of 99.99% or higher and small amount of elements such as potassium, aluminum, and silicon are not added intentionally for suppressing grain growth.



---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

**BEST AVAILABLE COPY**

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-237045

(43)公開日 平成11年(1999) 8月31日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

F 2 3 Q 7/00

F 2 3 Q 7/00

X

6 0 5

6 0 5 M

H 0 5 B 3/12  
3/18

H 0 5 B 3/12  
3/18

A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平10-38263

(22)出願日

平成10年(1998) 2月20日

(71)出願人 000181239

自動車機器株式会社

東京都渋谷区渋谷3丁目6番7号

(72)発明者 田中 有仁

埼玉県東松山市神明町2丁目11番6号 自  
動車機器株式会社松山工場内

(72)発明者 桜井 千尋

埼玉県東松山市神明町2丁目11番6号 自  
動車機器株式会社松山工場内

(72)発明者 趙 艷

埼玉県東松山市神明町2丁目11番6号 自  
動車機器株式会社松山工場内

(74)代理人 弁理士 奥山 尚男 (外4名)

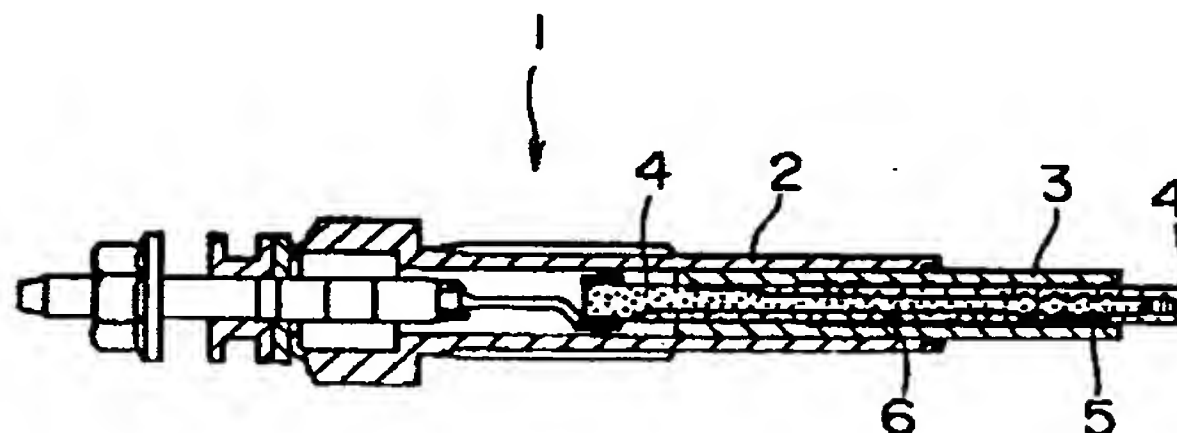
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグ及びそれらの製造方法

(57)【要約】

【課題】 W線の亀裂発生に起因する抵抗上昇を抑制し、セラミックスの耐酸化性等の特性を維持し、また、高電圧でも使用可能な寿命の長いセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグを提供する。

【解決手段】 セラミックスの中に埋設された抵抗発熱体がタングステン材であるセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグにおいて、上記タングステン材に、純度が99.99%以上で、かつ、粒成長抑制のためのカリウム、アルミニウム、ケイ素等の微量元素が意図的に添加されていない純タングステン材を用いた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックスの中に埋設された抵抗発熱体がタングステン材であるセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグにおいて、上記タングステン材が、純度が99.99%以上で、かつ、粒成長のためのカリウム、アルミニウム、ケイ素等の微量元素が意図的に添加されていない純タングステン材であることを特徴とするセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグ。

【請求項2】 上記抵抗発熱体であるタングステン材の結晶が10 $\mu$ m以上の粒径を有する再結晶組織であることを特徴とする請求項1に記載のセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグ。

【請求項3】 上記セラミックスが、モリブデンケイ化物を5~25体積%含有していることを特徴とする請求項1に記載のセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグ。

【請求項4】 純度が99.99%以上で、粒成長のためのカリウム、アルミニウム、ケイ素等の微量元素が意図的に添加されていない純タングステン材をセラミックスの中に埋設し、1700℃~2000℃の温度でホットプレス焼成を行うことを特徴とするセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種加熱機器や燃焼機器の点火用グロープラグ及びディーゼルエンジンの始動補助用グロープラグ等に使用される高温用セラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグ及びそれらの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来のセラミックスヒーターは、窒化ケイ素セラミックス(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)中にタングステン線(以下、W線と略す)を埋設したのち、ホットプレスで一体化焼成することによって製造されている。しかし、W線をセラミックスの成形体内に埋設し、1700℃を越える高温でホットプレスを行うと、W線の表面に亀裂が発生して抵抗増加を招く。さらに、その後の通電発熱の反復により、上記亀裂の進行に起因した抵抗増加や断線が発生し、製品寿命が短くなるおそれがあった。また、W線の線径が小さなものほどこの亀裂が発生しやすいため、使用可能な線径範囲が限定され、抵抗発熱体であるW線の設計自由度が低く、広範な電圧要求や形状制約に応じることが困難であった。

【0003】従来、上記セラミックスヒーターの亀裂発生を抑制するには、(a)焼結助剤を最適化し、ホットプレスを1700℃より低い温度で行う方法、及び(b)抵抗発熱体として、W線の代わりにRe-W線などの延性の優れた合金材料を使用する方法の2通りが考えられる。しかし、以下に述べる理由により、両者とも採用す

ることが困難であった。方法(a)は、耐酸化性が良好で、耐熱衝撃性の良い性質を有する希土類系焼結助剤の使用が最近主流になりつつあり、その焼結可能温度は、一般に1800℃以上の高温であるため、ホットプレス温度を1700℃以下にするのは困難であった。即ち、W線の亀裂発生とセラミックスの耐酸化性等の特性を両立させることはできず、表面からの連続気孔を通じてW線の酸化が進行し、断線する不具合が生じたり、例えば飽和温度1300℃で10万km保証というセラミックスグロープラグは製造できなかった。また、方法(b)によると、窒化ケイ素とレニウム(Re)が活発な反応をして低融点のRe珪化物を生成するため、ホットプレス温度を高くできなかった。さらに、このRe-W合金は、抵抗温度係数がタングステン(W)に比べて小さく、プレーキコイルと組み合わせて使用する2コイル型の自己制御型セラミックスグロープラグなどにおいては使用に適するが、1コイル型の自己飽和型セラミックスグロープラグで使用する場合、飽和温度と急速発熱の両立が困難であった。

【0004】上記抵抗発熱体の亀裂に対する他の対策方法としては、金属W線の表面に無機化合物をコーティングする技術が、特開昭61-179084号や特開平7-135068号公報等で提案されている。しかし、コーティング層は、極めて脆く脱落しやすいため、W線のハンドリングやセラミックス粉体への包埋、及びプレス成形の過程において剥離しやすかった。この方法は、わずか一カ所でもコーティング層の剥離が生じると、その部分に亀裂が発生し、製品機能上致命的な障害となるため、工程管理が困難であり、製造コストも高くなり、実用化が困難であった。以上の理由により、抵抗発熱体として、金属W線の代わりに無機導電性セラミックスを発熱素子としたセラミックスグロープラグ又はセラミックスヒーターが提案されている。

【0005】しかし、一般に、無機導電性セラミックスは、窒化ケイ素セラミックスに比べて線膨張係数が高いため、実用化に当たっては、両者の線膨張係数を合致させるための複雑なプロセスが必要である。即ち、構造体セラミックス側へ線膨張係数向上用材料を添加する工程や、窒化ケイ素セラミックス内の無機導電性材料の分散状態を抑制する工程が必要であり、このため、歩留まりや構造体セラミックスの耐酸化性が低下するという問題が発生した。また、無機導電性セラミックスを抵抗発熱体として成形する場合、射出成形やスクリーン印刷などのプロセスが必要となり、コスト的に不利であった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本願の発明者らは、鋭意研究の結果、金属W線の亀裂の原因は、再結晶に起因することを見出した。即ち、ドープされた金属W線は、1700℃~2000℃でのホットプレス温度において一次再結晶が起こり、直径数 $\mu$ m~5 $\mu$ mの等軸形



状の結晶粒となる。この状態では、W線は極めて脆くなり、ホットプレス時の応力又は周囲の窒化ケイ素セラミックスとの線膨張係数差に起因した熱応力が発生してその粒界に亀裂が生じる。また、再結晶はW線の表面から内部へと順次発生し、上記亀裂の長さは、金属W線の一次再結晶深さに大きく依存する。この一次再結晶深さは、W線の線径に依存せずほぼ一定であるため、細い線径ほどこの亀裂により抵抗が増大する。

【0007】以上に鑑み、金属W線の亀裂発生を抑止し、より高温でのホットプレスを可能とするための研究を行った結果、W線の結晶粒子に二次再結晶による粒成長を起こさせると亀裂が発生せず、抵抗増加も生じないことを見いだした。つまり、ホットプレスによる焼結温度付近に二次再結晶温度があり、純度が99.99%より大きく、粒成長のためのカリウム(K)、アルミニウム(Al)、ケイ素(Si)等の微量元素が意図的に添加されていない純W材、いわゆるノンドープW材を用いることによって、亀裂の発生と進行を防ぐことができた。

【0008】本発明は、上記知見に基づいて、W線の亀裂発生に起因する抵抗上昇を抑制し、セラミックスの耐酸化性等の特性を維持し、また、高電圧でも使用可能な寿命の長いセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグを提供することを目的とする。具体的には、1コイル型の自己飽和型セラミックスグロープラグにおいて、1300℃以上の飽和温度と急速発熱の条件を両立でき、かつ、1300℃高温アフターグローを可能とするセラミックスグロープラグを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、セラミックスの中に埋設された抵抗発熱体がタンゲステン材であるセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグにおいて、上記タンゲステン材を、純度が99.99%以上で、かつ、粒成長抑制のためのカリウム(K)、アルミニウム(Al)、ケイ素(Si)等の微量元素が意図的に添加されていない純タンゲステン(W)材にしたことにある。純タンゲステン材とは、純度が99.99%以上で、粒成長抑制のためのK、Al、Si等の微量元素が意図的に添加されていない、いわゆるノンドープ材であるタンゲステン(W)材をいう。本発明の態様の一つは、上記抵抗発熱体である純タンゲステン材の結晶を、10μm以上の粒径を有する再結晶組織にしたセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグにある。本発明の別の態様は、上記セラミックスが、モリブデンケイ化物を5~25体積%含有しているセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグにある。本発明の更に別の態様は、純度が99.99%以上で、粒成長のためのカリウム、アルミニウム、ケイ素等の微量元素が意図的に添加されていない純タンゲステン材をセラ

ミックスの中に埋設し、1700℃~2000℃の温度でホットプレス焼成を行うセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグの製造方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。図1は、本発明に係るセラミックスグロープラグの内部を示す概略図である。このセラミックスグロープラグ1の外周はターミナルキャップ2で覆われており、ターミナルキャップ2の内部に筒状のパイプ3が嵌入され、さらにその内側に棒状に形成されたセラミックス4が配設されている。このセラミックス4の内部には、抵抗発熱体である金属W線のコイル5と、該コイル5に接続された導電体であるリード部分6が埋設されている。

(1) セラミックス及び焼結助剤

本発明の製造方法に用いるセラミックスはファインセラミックスが好ましく、セラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグに適用するには、焼結助剤を含んだ窒化ケイ素又は炭化ケイ素セラミックスが好ましい。このうち、耐熱衝撃性と耐酸化性の点から、窒化ケイ素セラミックス(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)が特に好ましい。焼結助剤は焼成後に粒界に残ってガラス相や結晶相を作るが、これらのガラス相及び結晶相の種類によって、耐酸化性や強度、高温強度等の特性がほぼ決まる。セラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグには、高温特性に優れたイットリアーアルミナ系、イットリア系、イッテルビア系等の焼結助剤が好ましく、高温耐酸化性及び耐熱衝撃性の面からは、特に希土類元素のみの焼結助剤が好ましい。また、Wのケイ化抑制添加物として、周期律表のIII、IV、V族の窒化物を添加してもよい。モリブデンケイ化物は、MoSi<sub>2</sub>に代表されるように、その線膨張係数が $8.25 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であり、窒化ケイ素の $3.40 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 及びWの $4.60 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ よりも大きい値となっている。モリブデンケイ化物の連続パスが形成されない範囲(25体積%以下)で添加することにより、セラミックスの線膨張係数をWの値に近づけることが可能となり、両者の間に発生する熱応力を緩和することが可能である。それにより、セラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグの寿命や信頼性が向上する。具体的には実施例で述べるが、線径が細いほどその添加効果は大きく、即ち例えば、24V仕様のセラミックスグロープラグの寿命や信頼性が向上する。また、強度、耐酸化性等の兼ね合いから、モリブデンケイ化物の添加量を5~25体積%の範囲で選択するのが適切である。

【0011】(2) 抵抗発熱体

セラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグの抵抗発熱体は1400℃以上の高温となるため、金属のうちで最も融点が高く、蒸気圧が低いWを用いる。このWは、再結晶温度が1300℃程度となる、純度が9

9. 99%以上の純Wを使用する。以下、この純Wを用いる理由について説明する。電球等に使用するWフィラメントに純Wを用いると、点灯中にフィラメントが垂下するサグと呼ばれる現象が発生し、電球の明るさの低下や短寿命の原因となる。そこで、K、Al、Si等のドーパ材を添加することによって、長大でインターロックした二次再結晶組織を形成し、これによってノンサグ性を示すドーパWを使用するのが一般的である。しかし、セラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグにWフィラメントを使用する場合、上記サグ性は問題とならず、亀裂の発生の方が重要な問題となる。ドーパWの場合、特に1700℃～2000℃のホットプレス温度領域では直径数 $\mu\text{m}$ ～10 $\mu\text{m}$ の等軸形状の結晶粒となる一次再結晶が起こるだけである。従って、ホットプレスを行う際にW線にかかる応力、又はW線の降温時におけるセラミックスとの熱膨張係数差に起因する応力によって粒界に発生した亀裂が、上記結晶粒の組織形状において伝播しやすくなり、容易に亀裂が進行して抵抗増加を招く。一方、純Wの場合、1700℃～2000℃のホットプレス温度領域において、粒径が10 $\mu\text{m}$ 以上の粗大粒が生成し、また、粒界に不純物がほとんど存在しないので粒界が強固になっていると考えられる。このため、ホットプレス時にW線にかかる応力、又はW線の降温時におけるセラミックスとの熱膨張係数差に起因する応力によっても、W線に亀裂が生じないと考えられる。これにより、焼成に伴うW線の抵抗増加を抑制することができ、セラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグが繰り返しの熱履歴を受けても抵抗発熱体であるW線の断線はなくなる。したがって、本発明に用いる抵抗発熱体は、純W材であることが必要である。

#### 【0012】(3) セラミックスヒーター及びグロープラグの製造方法

まず、いわゆるノンドーパ材である純W線をセラミックス成形体中に埋設する。この埋設方法としては、一般的な射出成形法、一軸プレス法、鑄込み成型法、ゲルキャスティング法等がある。これらのうちで、顆粒粉体を半分入れ、その上にWフィラメントを載置し、さらにその上に粉体をかぶせて成形する一軸プレス法が、歩留まり、成形性及び自動化等の面から最も好ましい。次いで、上記セラミックスの成形体を脱脂した後、黒鉛型に並べ、1700℃～2000℃でホットプレス焼成を行う。1700℃より低い温度でホットプレスをする、セラミックスの焼結が十分に進行しなかったり、セラミックス成形体中に埋設した純W線が二次再結晶を十分に起こさない場合がある。また、セラミックスが窒化ケイ素の場合、焼結体内に $\alpha$ 相が残存し強度等の特性が悪くなることもある。一方、2000℃より高い温度でホットプレスをする、純W線のケイ化が進行しすぎて抵抗が増大してしまう。このため、ホットプレス温度は1700℃～2000℃で実施することが好ましい。さらに

好ましくは、Si、N<sub>2</sub>の場合は1700～1800℃、SiCの場合は1900～2000℃の温度範囲である。その後、上記セラミックス焼結体を任意形状に研削加工して、セラミックスヒーター先端部又はセラミックスグロープラグ先端部とする。これらをパイプやハウジングに取り付けて、セラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグを作製する。

#### 【0013】

#### 【実施例】【実施例1】

#### 10 試料の作成

まず、窒化ケイ素91wt%、イットリア5wt%、アルミナ4wt%、成形助剤及び窒化ケイ素製ボールを窒化ケイ素製ポットに入れ、イソプロピルアルコールを混練媒体として24時間混合粉碎した。その後、混合により作製されたスラリーをスプレードライヤーを用いて乾燥し、粒径が約100 $\mu\text{m}$ の顆粒(粉体)を作製した。次いで、純度が99.99%、線径が0.05, 0.10, 0.15, 0.20mmである純W材であるWコイルを用意し、このコイルが中心に位置するように上記粉体を一軸プレスで成形体に形成した。こののち、それぞれの成形体を1700, 1800, 1900, 2050℃の各温度にてホットプレスを行い、グロープラグ先端部の形状に研削した。但し、2050℃におけるホットプレスのみ、窒素ガスにて加圧をしながらホットプレスを行った。また、比較例として、純度が99.95%、線径がそれぞれ0.05, 0.10, 0.15, 0.20mmであるドーパされたWコイルを用いて、上記内容と同様な手法でグロープラグを作製した。また、上記原料に、MoSi<sub>2</sub>を2.5体積%, 15体積%, 50体積%添加し、同様に顆粒を作製した。純度が99.99%、線径が0.05mm, 0.10mm, 0.15mm, 0.20mmである純W材であるWコイルを用意し、このコイルが中心に位置するように上記粉体を一軸プレスで成形体にした。その後、1800℃でホットプレスを行い、グロープラグ先端部の形状に研削した。

#### 抵抗値及び抵抗増加率の検証

成形体に埋め込む前のWコイルの抵抗値を1とし、グロープラグ先端部の形状に研削した後の抵抗増加の割合を評価した。その後、ハウジング等をアッセンブリーしてセラミックスグロープラグを作製し、該プラグの表面の飽和温度が1300℃となるように電圧を調整した。該プラグの電源をONして30秒間加熱したのち、空冷を30秒間行うという加熱冷却サイクル試験を5万回行った。この試験は、実車条件の約10万kmを保証するものである。その後、グロープラグ先端部だけを取り出し、グロープラグ先端部形状に研削した後の抵抗を1としたときの抵抗増加の割合を評価した。この結果を表1～表4に示す。また、同様に、上記MoSi<sub>2</sub>を2.5体積%, 15体積%, 50体積%添加した系についても、サイクル試験を行った後、先端部だけを取り出し、

グロープラグ先端部形状に研削後の抵抗を1としたときの抵抗増加の割合を評価した。ただし、50体積%添加した場合には、セラミックス自体に導電性をもつため、グロープラグには適さないものとなった。上記抵抗増加\*

\* 率 (50体積%を除く) の結果を表5に示す。

【0014】

【表1】

純W線の抵抗増加率

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 、(焼結助剤:  $\text{Y}_2\text{O}_3$  5重量%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4重量%)

ホットプレス温度	$\phi 0.05\text{mm}$	$\phi 0.10\text{mm}$	$\phi 0.15\text{mm}$	$\phi 0.20\text{mm}$
1700℃	1.07	1.10	1.01	1.00
1800℃	1.12	1.12	1.01	1.01
1900℃	1.18	1.14	1.12	1.01
2050℃	3.98	3.44	3.35	2.80

【0015】

※ ※ 【表2】

純W線 50000 回加熱冷却サイクル反復後の抵抗増加率

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 、(焼結助剤:  $\text{Y}_2\text{O}_3$  5重量%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4重量%)

ホットプレス温度	$\phi 0.05\text{mm}$	$\phi 0.10\text{mm}$	$\phi 0.15\text{mm}$	$\phi 0.20\text{mm}$
1700℃	1.4	1.12	1.0	1.0
1800℃	1.5	1.15	1.0	1.0
1900℃	1.5	1.20	1.1	1.0
2050℃	無限大	無限大	無限大	無限大

【0016】

★ ★ 【表3】

ドーブW線の抵抗増加率

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 、(焼結助剤:  $\text{Y}_2\text{O}_3$  5重量%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4重量%)

ホットプレス温度	$\phi 0.05\text{mm}$	$\phi 0.10\text{mm}$	$\phi 0.15\text{mm}$	$\phi 0.20\text{mm}$
1700℃	6.52	3.59	1.52	1.38
1800℃	9.08	5.00	2.13	1.53
1900℃	無限大	無限大	2.41	1.88
2050℃	無限大	無限大	無限大	無限大

【0017】

40 【表4】



ドーブW線の 50000 回加熱冷却サイクル反復後の抵抗増加率  
 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、(焼結助剤： $\text{Y}_2\text{O}_3$  5重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  4重量%)

ホットプレス温度	$\phi 0.05\text{mm}$	$\phi 0.10\text{mm}$	$\phi 0.15\text{mm}$	$\phi 0.20\text{mm}$
1700℃	無限大	無限大	無限大	16.4
1800℃	無限大	無限大	無限大	18.8
1900℃	無限大	無限大	無限大	無限大
2050℃	無限大	無限大	無限大	無限大

【0018】

\* \* 【表5】

純W線の 50000 回加熱冷却サイクル反復後の抵抗増加率

MoSi <sub>2</sub> 添加量	$\phi 0.05\text{mm}$	$\phi 0.10\text{mm}$	$\phi 0.15\text{mm}$	$\phi 0.20\text{mm}$
2.5 体積%	1.25	1.11	1.00	1.00
1.5 体積%	1.21	1.09	1.00	1.00

【0019】以上より、純W線の方がドーブW線よりも各線径において抵抗増加率が小さく、また、純W線はホットプレス温度が上昇しても抵抗上昇がほとんどない。さらに、ホットプレス温度を2050℃にした純W線の金属組織を観察した結果、純W線の断面積の70%以上が $\text{WSi}_2$ と $\text{W}_3\text{Si}_5$ に変化していたので、W線の割れの影響よりも、この組織変化により抵抗が上昇したものと考えられる。なお、 $\text{MoSi}_2$ を添加した場合、線径の大きい方は添加していない場合と比較して抵抗増加率にあまり変化はないが、線径の小さい方は差が顕著である。

【0020】【実施例2】

試料の作成

焼結助剤をイットリアとし、上記の製造方法と同様にして、ホットプレス焼成温度1900℃で、それぞれ線径が $\phi 0.05\text{mm}$ の純W線とドーブW線のセラミックスグロープラグを作製した。

抵抗値及び抵抗増加率の検証

ドーブW線の抵抗値は3kΩ以上となり測定不可能であり、セラミックスグロープラグとして使用はできなかったが、純W線の抵抗値は約0.6Ωであった。グロープラグの特性を測定したところ、11Vでの800℃到達時間が3.2秒、14Vでの飽和温度は1308℃であった。また、このグロープラグを14Vにて実施例1と同様の加熱冷却サイクル試験を5万回行ったが、セラミックス部分の破損及び断線等による発熱不良は起こらなかった。

【0021】【実施例3】線径が $\phi 0.05\text{mm}$ の純W線のコイルを用いてセラミックスグロープラグを作製した。24Vでセラミックスヒーター部の先端から3mm部分で1315℃となった。また、24Vにて実施例1と同様の加熱冷却サイクル試験を5万回行ったが、セラミックス部分の破損及び断線等による発熱不良は起こらなかった。

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、抵抗発熱体である純W線に亀裂が発生しないので、抵抗増加を抑制することができ、従来製造不可能であった高電圧仕様にも耐えられるようになった。また、高温耐酸化性の優れたセラミックスヒーターの製造が可能になった。即ち、例えば24V電圧仕様で、急速昇温及びアフターグロー温度1300℃、10万km保証というセラミックスグロープラグが製造可能となった。さらに、耐酸化性が優れ、高温で使用可能な希土類焼結助剤が使用可能となった。

【図面の簡単な説明】

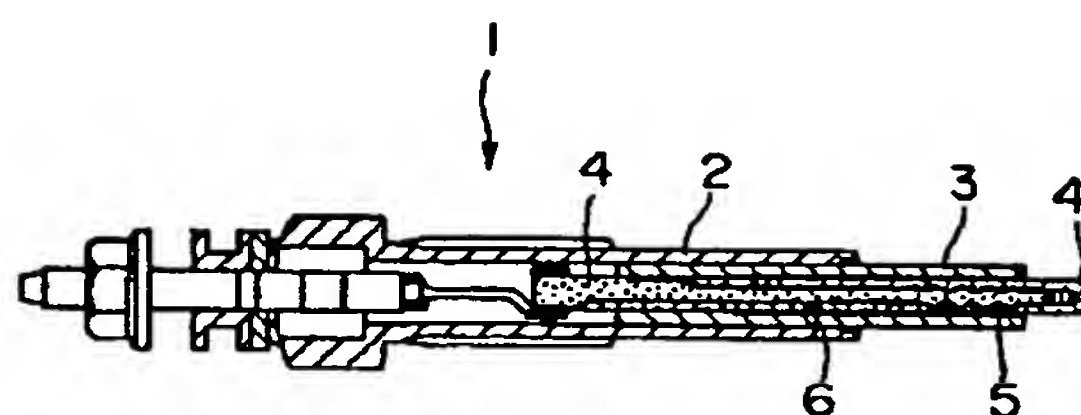
【図1】本発明に係るセラミックスグロープラグの内部を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 セラミックスグロープラグ
- 2 ターミナルキャップ
- 3 パイプ
- 4 セラミックス
- 5 コイル
- 6 リード部分



【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成10年3月11日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【請求項1】 セラミックスの中に埋設された抵抗発熱体がタングステン材であるセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグにおいて、上記タングステン材が、純度が99.99%以上で、かつ、粒成長抑制のためのカリウム、アルミニウム、ケイ素等の微量元素が意図的に添加されていない純タングステン材であることを特徴とするセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグ。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【請求項4】 純度が99.99%以上で、粒成長抑制のためのカリウム、アルミニウム、ケイ素等の微量元素が意図的に添加されていない純タングステン材をセラミックスの中に埋設し、1700℃～2000℃の温度でホットプレス焼成を行うことを特徴とするセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグの製造方法。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0007】以上に鑑み、金属W線の亀裂発生を抑止し、より高温でのホットプレスを可能とするための研究を行った結果、W線の結晶粒子に二次再結晶による粒成長を起こさせると亀裂が発生せず、抵抗増加も生じないことを見いだした。つまり、ホットプレスによる焼結温

度付近に二次再結晶温度があり、純度が99.99%より大きく、粒成長抑制のためのカリウム(K)、アルミニウム(Al)、ケイ素(Si)等の微量元素が意図的に添加されていない純W材、いわゆるノンドープW材を用いることによって、亀裂の発生と進行を防ぐことができた。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、セラミックスの中に埋設された抵抗発熱体がタングステン材であるセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグにおいて、上記タングステン材を、純度が99.99%以上で、かつ、粒成長抑制のためのカリウム(K)、アルミニウム(Al)、ケイ素(Si)等の微量元素が意図的に添加されていない純タングステン(W)材にしたことにある。純タングステン材とは、純度が99.99%以上で、粒成長抑制のためのK、Al、Si等の微量元素が意図的に添加されていない、いわゆるノンドープ材であるタングステン(W)材をいう。本発明の態様の一つは、上記抵抗発熱体である純タングステン材の結晶を、10μm以上の粒径を有する再結晶組織にしたセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグにある。本発明の別の態様は、上記セラミックスが、モリブデンケイ化物を5～25体積%含有しているセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグにある。本発明の更に別の態様は、純度が99.99%以上で、粒成長抑制のためのカリウム、アルミニウム、ケイ素等の微量元素が意図的に添加されていない純タングステン材をセラミックスの中に埋設し、1700℃～2000℃の温度でホットプレス焼成を行うセラミックスヒーター又はセラミックスグロープラグの製造方法である。

フロントページの続き

(72)発明者 三浦 俊嗣

埼玉県東松山市神明町 2 丁目 11 番 6 号 自  
動車機器株式会社松山工場内



⑭ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 08 764 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**F 23 Q 7/00**  
F 23 Q 7/22  
H 05 B 3/10

⑰ Aktenzeichen: 199 08 764.4  
⑱ Anmeldetag: 18. 2. 99  
⑲ Offenlegungstag: 2. 9. 99

DE 199 08 764 A 1

③① Unionspriorität:

038263/98 20. 02. 98 JP  
038262/98 20. 02. 98 JP

③② Anmelder:

Jidosha Kiki Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

③③ Vertreter:

P. Meissner und Kollegen, 14199 Berlin

③④ Erfinder:

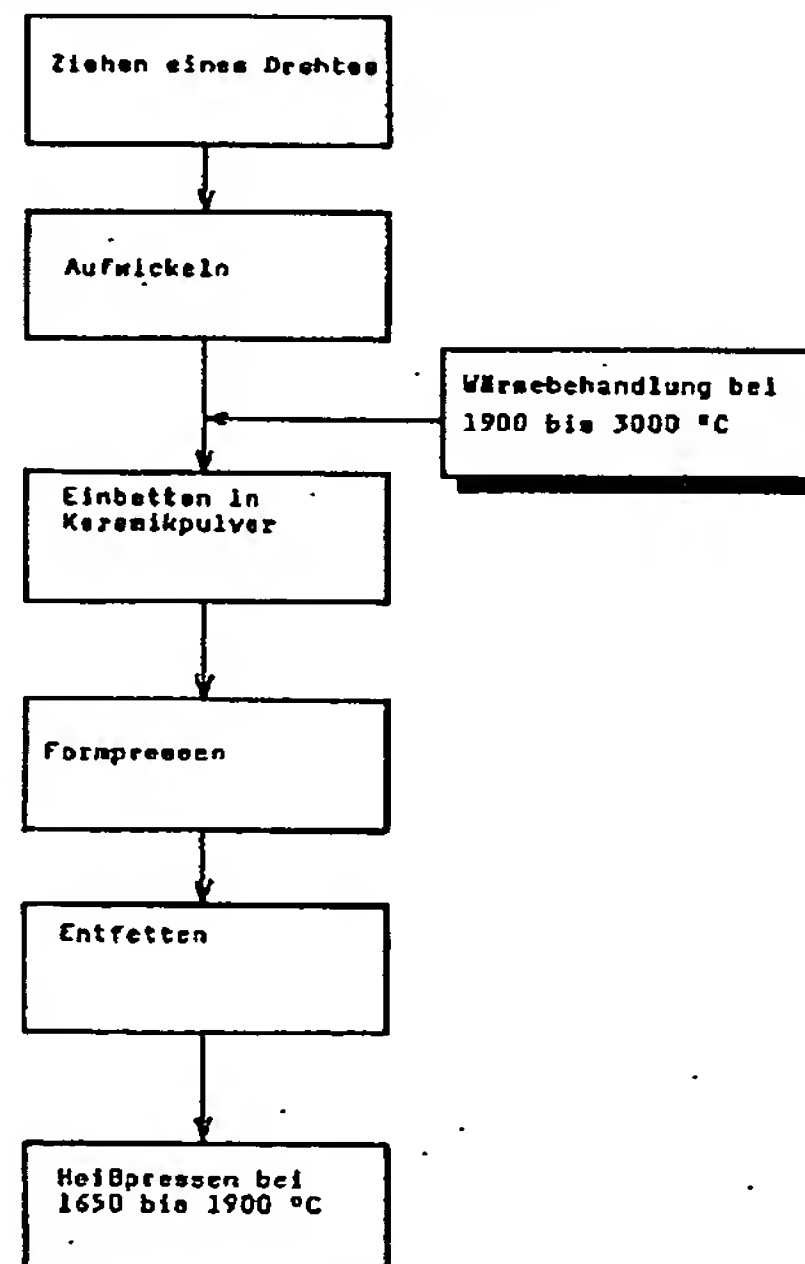
Tanaka, Arihito, Higashimatsuyama, Saitama, JP;  
Sakurai, Chihiro, Higashimatsuyama, Saitama, JP;  
Miura, Toshitsugu, Higashimatsuyama, Saitama,  
JP; Aota, Takashi, Higashimatsuyama, Saitama, JP;  
Zhao, Jian, Higashimatsuyama, Saitama, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

③⑤ Keramikheizeinsätze oder Keramikglühkerzen und Verfahren zu ihrer Herstellung

③⑥ Die vorliegende Erfindung stellt Keramikheizeinsätze oder Keramikglühkerzen, die niedrige Kosten verursachen, die Entstehung von Rissen im Widerstandsheizelement selbst bei höheren Heißpreßtemperaturen verhindern, bei hohen Spannungen eingesetzt werden und eine lange Betriebslebensdauer besitzen können, und Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung. Ein Herstellungsverfahren umfaßt die Schritte Bereitstellen eines Heizdrahtes (8) aus hochschmelzendem Metall als Widerstandsheizelement, vorhergehendes Wärmebehandeln des Heizdrahtes (8) bei einer Temperatur von 1900 bis 3000°C zur Bildung länglicher Kristallkörner (1) und Brennen des in einem Keramikpulver mit 5 bis 25 Vol.-% Molybdänsilicid eingebetteten Heizdrahtes zu einem integralen Sinterkörper. Ein weiteres Herstellungsverfahren betrifft die Herstellung eines Keramikheizeinsatzes oder einer Keramikglühkerze mit einem Keramikwerkstoff, in dem ein Widerstandsheizelement aus Wolframwerkstoff eingebettet ist, dadurch gekennzeichnet, daß als Wolframwerkstoff reiner Wolframwerkstoff verwendet wird, der einen Reinheitsgrad von mindestens 99,99% besitzt und keine absichtlich hinzugefügten Spurenelemente zur Verhütung des Wachstums von Kristallkörnern enthält, wie beispielsweise Kalium, Aluminium und Silicium.



DE 199 08 764 A 1

## AUSGANGSSITUATION DER ERFINDUNG

5

## Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Keramikheizeinsätze oder Keramikglühkerzen zum Vorwärmen des sekundären Brennraumes oder des Brennraumes eines Dieselmotors sowie Verfahren zu ihrer Herstellung. Sie betrifft des weiteren Hochtemperatur-Keramikheizeinsätze oder -Keramikglühkerzen, die beispielsweise als Zündglühkerzen für verschiedene Heiz- und Verbrennungsgeräte eingesetzt werden können, und als Anlaßhilfe eingesetzte Glühkerzen für Dieselmotoren sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

## Charakteristik des bekannten Standes der Technik

15 Herkömmliche Keramikheizeinsätze werden dadurch hergestellt, daß ein Wolframdraht (im folgenden kurz als "W-Draht" bezeichnet) als Widerstandsheizelement eingesetzt, der W-Draht in einem Keramikwerkstoff aus Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) eingebettet und diese Einheit zu einem integralen Sinterkörper heißgepreßt wird.

Wird jedoch ein W-Draht in einem Formteil aus Keramikwerkstoff eingebettet und diese Einheit bei einer hohen Temperatur über  $1700^\circ\text{C}$  heißgepreßt, dann bilden sich Risse in der Oberfläche des eingebetteten W-Drahtes, wodurch sein Widerstand größer wird. Durch die anschließende wiederholte Wärmeerzeugung breiten sich diese Risse durch den Durchfluß eines elektrischen Stromes aus. Das kann zu einer weiteren Zunahme des Widerstandes oder zu einem Bruch des Drahtes führen, wodurch es zu einer Verkürzung der Betriebslebensdauer des Produktes kommt. Da W-Drähte mit kleinerem Durchmesser für eine Rißbildung anfälliger sind, ist der Bereich der nutzbaren Drahtdurchmesser begrenzt und bei der Ausführung des als Widerstandsheizelement eingesetzten W-Drahtes nur ein geringer Spielraum möglich.

20 Dadurch ist es schwierig, eine Vielzahl von Anforderungen in bezug auf Betriebsspannung und Form zu erfüllen. Es gibt herkömmlicherweise zwei vorstellbare Methoden zur Unterdrückung der vorstehend beschriebenen Rißbildung in Keramikheizeinsätzen. Dazu gehören (a) eine Methode, bei der eine optimierte Sinterhilfe verwendet und das Heißpressen bei einer Temperatur von  $1700^\circ\text{C}$  oder darunter durchgeführt wird, und (b) eine Methode, bei der ein Draht aus einem legierten Werkstoff mit hoher Ziehbarkeit (z. B. Re-W-Draht) anstelle des W-Drahtes eingesetzt wird. Aus den nachstehend beschriebenen Gründen ist es jedoch schwierig, eine dieser Methoden anzuwenden.

Was die Methode (a) betrifft, so ist in letzter Zeit ein Trend zu verzeichnen, Metalle der Seltenerden mit guter Oxidationsbeständigkeit und Schlagfestigkeit als Sinterhilfen einzusetzen, wobei die für das Sintern erforderliche Temperatur im allgemeinen bei  $1800^\circ\text{C}$  oder darüber liegt. Es ist dementsprechend schwierig, eine Heißpreßtemperatur von  $1700^\circ\text{C}$  oder darunter anzuwenden. D. h. die Verhütung der Rißbildung im W-Draht kann nicht mit der Verbesserung der Eigenschaften (z. B. Oxidationsbeständigkeit) des Keramikwerkstoffs vereinbar sein. Infolgedessen kann die Oxidation des W-Drahtes über zur Oberfläche offene miteinander verbundene Poren stattfinden, wodurch Schwierigkeiten auftreten, wie beispielsweise das Brechen des W-Drahtes. Es ist dadurch unmöglich gewesen, Keramikglühkerzen beispielsweise mit einer Sättigungstemperatur von  $1300^\circ\text{C}$  und einer garantierten Laufleistung von 100 000 km herzustellen.

Was die Methode (b) betrifft, so geht Siliciumnitrid eine aktive Reaktion mit Rhenium (Re) zu Rheniumsilicid mit niedrigem Schmelzpunkt ein, so daß die Heißpreßtemperatur nicht erhöht werden kann. Die Re-W-Legierung besitzt darüber hinaus einen kleineren Temperaturbeständigkeitskoeffizienten als Wolfram (W). Dementsprechend ist die Re-W-Legierung für Keramikglühkerzen mit zwei Heizwendeln und Eigensteuerung geeignet, bei denen eine Heizwendel in Kombination mit einer Bremsspule Einsatz findet. Wird die Re-W-Legierung jedoch bei Keramikglühkerzen mit einer Heizwendel und Eigensättigung eingesetzt, dann ist es schwierig, gleichzeitig eine angemessene Sättigungstemperatur und eine schnelle Wärmeerzeugung zu erreichen.

Als weitere Maßnahme gegen eine Rißbildung bei dem vorstehend beschriebenen Widerstandsheizelement ist ein Verfahren zur Beschichtung der Oberfläche des W-Metalldrahtes mit einer anorganischen Verbindung beispielsweise in den japanischen Patentoffenlegungsschriften Nr. 179084/86 und 135068/95 vorgeschlagen worden. Da diese Überzugsschicht sehr spröde und für ein Abblättern anfällig ist, kommt es oftmals während des Umgangs mit dem W-Draht, seines Einbettens in einem Keramikpulver und des Formpressens der Einheit zu einer Ablösung der Schicht. Selbst wenn es nur an einer kleinen Stelle des W-Drahtes zur Ablösung der Überzugsschicht kommt, bilden sich an dieser Stelle Risse, wodurch es zu einer verhängnisvollen Beeinträchtigung der Funktion des Produktes kommt. Diese Methode macht dementsprechend eine schwierige Verfahrenssteuerung notwendig, erfordert hohe Fertigungskosten und kann nicht so ohne weiteres in der Praxis angewendet werden.

55 Aus den vorstehend beschriebenen Gründen wird eine Keramikglühkerze aus einem Verbundkeramikwerkstoff, bei der ein anorganischer elektrisch leitfähiger Keramikwerkstoff als Heizelement anstelle eines W-Metalldrahtes als Widerstandsheizelement Verwendung findet, beispielsweise in den japanischen Patentoffenlegungsschriften Nr. 257615/92 und 317170/89 vorgeschlagen. Die in der japanischen Patentoffenlegungsschrift Nr. 257615/92 beschriebene Glühkerze ist eine Glühkerze, bei der ein erstes Heizelement aus einem elektrisch leitfähigen Keramikmaterial, wie beispielsweise elektrisch leitfähigem SiALON, im Bereich der Spitze eingebettet ist. Der in der japanischen Patentoffenlegungsschrift Nr. 317170/89 beschriebene Verbundkeramikwerkstoff ist ein Werkstoff, bei dem  $\text{Mo}_3\text{Si}_3\text{C}$  als elektrisch leitfähiges Keramikmaterial verwendet wird.

Anorganische elektrisch leitfähige Keramikwerkstoffe besitzen jedoch im allgemeinen einen höheren linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten als Keramikwerkstoffe aus Siliciumnitrid. Damit sie in der Praxis eingesetzt werden können, ist dementsprechend ein kompliziertes Verfahren zur Anpassung der linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten beider Werkstoffe notwendig. Es sind im besonderen folgende zwei Schritte erforderlich: Zusetzen einer Substanz zu dem Strukturkeramikwerkstoff zur Verbesserung des linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten und Verhindern der Dispersion des anorganischen elektrisch leitfähigen Keramikwerkstoffs im Keramikwerkstoff aus Siliciumnitrid. Dadurch er-



gibt sich das Problem einer Verringerung der Produktionsausbeute und einer Beeinträchtigung der Oxidationsbeständigkeit des Strukturkeramikwerkstoffs. Damit aus einem anorganischen elektrisch leitfähigen Keramikwerkstoff ein Widerstandsheizelement gebildet werden kann, ist darüber hinaus ein geeignetes Verfahren erforderlich, wie beispielsweise ein Spritzgieß- oder Siebdruckverfahren, das im Hinblick auf die Kosten von Vorteil ist.

Im Ergebnis intensiver Untersuchungen haben die Anmelder des vorliegenden Patents festgestellt, daß der Mechanismus der Rißbildung im obenerwähnten W-Metalldraht durch die Entstehung von Rissen gekennzeichnet ist, die durch eine Versprödung infolge der bei einer Temperatur von 1650 bis 1900°C auftretenden Primärrekristallisation bestimmt ist. Es ist im besonderen festgestellt worden, daß der W-Metalldraht nach Einwirken dieser Heißpreßtemperatur sehr spröde wird und sich im nachfolgenden Abkühlungsprozeß Risse durch die Wärmespannungen bilden, die durch den Unterschied der linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen dem W-Metalldraht und dem ihn umgebenden Keramikwerkstoff aus Siliciumnitrid entstehen. Darüber hinaus ist festgestellt worden, daß die Länge dieser Risse zum großen Teil von der Tiefe der Primärrekristallisation des W-Metalldrahtes abhängt, da die Rekristallisation schrittweise von der Oberfläche nach innen stattfindet.

Da die Tiefe der Primärrekristallisation annähernd konstant bleibt, ohne dabei vom Drahtdurchmesser abhängig zu sein, üben derartige Risse einen größeren Einfluß bei kleineren Drahtdurchmessern aus, wodurch es zu einer Zunahme des Widerstandes kommt.

Wird der erwähnte W-Metalldraht dotiert, dann tritt seine Primärrekristallisation bei seiner Heißpreßtemperatur von 1700 bis 2000°C auf, wodurch isometrische Kristallkörner mit einem Durchmesser im Bereich von mehreren bis 5 µm entstehen. In diesem Zustand ist der W-Draht so spröde, daß sich Risse an den Korngrenzen aufgrund der während des Heißpressens entstehenden Spannungen oder der Wärmespannungen bilden, die durch die unterschiedlichen linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten von W-Draht und umgebendem Keramikwerkstoff aus Siliciumnitrid entstehen.

### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Auf der Grundlage der vorstehend beschriebenen Feststellungen besteht ein Ziel der vorliegenden Erfindung darin, Keramikheizeinsätze oder Keramikglühkerzen, die niedrige Kosten verursachen und die Rißbildung im W-Metalldraht selbst bei höheren Heißpreßtemperaturen verhindern können, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, Keramikheizeinsätze oder Keramikglühkerzen zur Verfügung zu stellen, die die Zunahme des Widerstandes infolge der Rißbildung im W-Draht auf ein Minimum verringern, die Eigenschaften (z. B. Oxidationsbeständigkeit) des Keramikwerkstoffs unverändert lassen und bei einer hohen Spannung eingesetzt werden können sowie eine lange Betriebslebensdauer besitzen. Ein Ziel der vorliegenden Erfindung besteht im besonderen darin, Keramikglühkerzen mit einer Heizwendel und Eigensättigung bereitzustellen, bei denen neben einer Sättigungstemperatur von 1300°C oder darüber eine schnelle Wärmeerzeugung erreicht werden und sich eine Nachglühtemperatur bis zu 1300°C ergeben kann.

Entsprechend der vorstehenden Zielsetzung sind Untersuchungen durchgeführt worden, um die Rißbildung im W-Metalldraht zu verhindern und ein Heißpressen bei höheren Temperaturen zu ermöglichen. Im Ergebnis ist festgestellt worden, daß dann, wenn die Kristallkörner des W-Drahtes durch Sekundärrekristallisation zum Wachsen gebracht werden, kein Riß entsteht und keine Zunahme des Widerstandes erfolgt. D. h. die Auslösung der Rißbildung und die Ausbreitung der Risse können durch die Verwendung eines reinen W-Werkstoffes verhindert werden, der eine Sekundärrekristallisationstemperatur in der Nähe der Temperatur besitzt, die für das Sintern durch Heißpressen erforderlich ist, einen Reinheitsgrad über 99,99% aufweist und keine absichtlich hinzugegebenen Spurenelemente zur Verhütung des Wachstums der Kristallkörner enthält, wie beispielsweise Kalium (K), Aluminium (Al) und Silicium (Si). Ein solcher W-Werkstoff ist als nichtdotierter W-Werkstoff bekannt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Keramikheizeinsatz oder eine Keramikglühkerze mit einem Keramikwerkstoff, in dem ein Widerstandsheizelement eingebettet ist, das aus einem Heizdraht aus hochschmelzendem Metall besteht, wobei der Heizdraht einen Durchmesser von höchstens 0,4 mm besitzt und die Kristallkörner des Heizdrahtes eine solche anisotrope Form aufweisen, daß das Verhältnis (R) der Längskorngröße (L) zur Radialkorngröße (T) im Bereich von 1,5 bis 100 liegt und die Radialkorngröße (T) nicht weniger als 5 µm beträgt.

Als dieses Widerstandsheizelement wird vorzugsweise ein hochschmelzendes Metall verwendet, das im wesentlichen aus Wolfram (W), Molybdän (Mo) oder dergleichen besteht. Neben den gerade aufgeführten Elementen können auch Niobium (Nb), Hafnium (Hf), Iridium (Ir) und dergleichen verwendet werden. Die untere Grenze des Durchmessers des Heizdrahtes liegt bei 0,01 mm, und die obere Grenze der Radialkorngröße (T) der Kristallkörner beträgt 60 µm.

Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Keramikheizeinsatz oder eine Keramikglühkerze zur Verfügung gestellt, bei dem bzw. der der Keramikwerkstoff 5 bis 25 Vol.-% Molybdänsilicid enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist des weiteren ein Verfahren zur Herstellung eines Keramikheizeinsatzes oder einer Keramikglühkerze, das die Schritte Bereitstellen eines Heizdrahtes aus hochschmelzendem Metall als Widerstandsheizelement, Heißpressen des Heizdrahtes bei einer Temperatur von 1900 bis 3000°C und Brennen des in einem Keramikwerkstoff eingebetteten Heizdrahtes zu einem integralen Sinterkörper.

Nach einer noch weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Verfügung gestellt, bei dem dieser Heizdraht zu einer Wendel gewickelt, bei einer Temperatur von 1900 bis 3000°C wärmebehandelt und anschließend in einem Keramikwerkstoff eingebettet und zu einem integralen Sinterkörper gebrannt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist des weiteren ein Keramikheizeinsatz oder eine Keramikglühkerze mit einem Keramikwerkstoff, in dem ein Widerstandsheizelement aus Wolframwerkstoff eingebettet ist, wobei der Wolframwerkstoff ein reiner Wolframwerkstoff ist, der einen Reinheitsgrad von wenigstens 99,99% besitzt und keine absichtlich hinzugefügten Spurenelemente zur Verhütung des Wachstums von Kristallkörnern enthält, wie beispielsweise Kalium (K), Aluminium (Al) und Silicium (Si).

Der Begriff "reiner Wolframwerkstoff", wie er hier verwendet wird, bezeichnet einen Wolfram- oder W-Werkstoff, der

einen Reinheitsgrad von nicht weniger als 99,99% besitzt und keine absichtlich hinzugefügten Spurenelemente zum Verhüten des Wachstums von Kristallkörnern enthält, wie beispielsweise K, Al und Si. Ein solcher W-Werkstoff ist als nicht-dotierter W-Werkstoff bekannt.

5 Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Keramikheizeinsatz oder eine Keramikglühkerze zur Verfügung gestellt, bei dem bzw. der die Kristallstruktur des Wolframwerkstoffes, der das oben erwähnte Widerstandsheizelement bildet, eine rekristallisierte Struktur mit einer Korngröße von nicht weniger als 10 µm ist.

Nach einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Keramikheizeinsatz oder eine Keramikglühkerze zur Verfügung gestellt, bei dem bzw. der der oben erwähnte Keramikwerkstoff 5 bis 25 Vol.-% Molybdänsilicid enthält.

10 Nach einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines Keramikheizeinsatzes oder einer Keramikglühkerze zur Verfügung gestellt, das folgende Schritte umfaßt: Bereitstellen eines reinen Wolframwerkstoffes, der einen Reinheitsgrad von nicht weniger als 99,99% besitzt und keine absichtlich hinzugefügten Spurenelemente zum Verhüten des Wachstums von Kristallkörnern, wie beispielsweise Kalium, Aluminium und Silicium, enthält; Einbetten des reinen Wolframwerkstoffes in einem Keramikwerkstoff; und Heißpressen der dabei entstehenden Einheit bei einer Temperatur von 1700 bis 2000°C.

Wie im vorhergehenden beschrieben, ist die vorliegende Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß in einem Keramikheizeinsatz oder einer Keramikglühkerze mit einem Keramikwerkstoff, in dem ein Widerstandsheizelement eingebettet ist, das aus einem Heizdraht aus hochschmelzendem Metall besteht, der Heizdraht einen Durchmesser von höchstens 0,4 mm besitzt und die Kristallkörner des Heizdrahtes eine solche anisotrope Form aufweisen, daß das Verhältnis (R) der Längskorngröße (L) zur Radialkorngröße (T) im Bereich von 1,5 bis 100 liegt und die Radialkorngröße (T) wenigstens 5 µm beträgt. Auf diese Weise wird durch die vorliegende Erfindung die Ausbreitung von im Heizdraht entstandenen Rissen wirksam verhindert und dadurch die Zunahme des Widerstandes auf ein Minimum verringert.

20 Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält der obengenannte Keramikwerkstoff 5 bis 25 Vol.-% Molybdänsilicid. Zusammen mit der Forderung, daß die Form der Kristallkörner des Heizdrahtes dadurch gekennzeichnet sein müßte, daß das Verhältnis (R) im Bereich von 1,5 bis 100 liegt und die Radialkorngröße (T) nicht kleiner als 5 µm ist, verringert diese Besonderheit auf wirksame Weise die Zunahme des Widerstandes auf ein Minimum.

Nach einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Heizdraht aus hochschmelzendem Metall als Widerstandsheizelement vorher einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 1900 bis 3000°C unterzogen und anschließend in einen Keramikwerkstoff eingebettet und zu einem integralen Sinterkörper gebrannt. Die Kristallkörner 30 des dieses Heizdrahtes besitzen somit eine längliche Form. Selbst wenn sich Risse im Heizdraht bilden, ist es dadurch möglich, ihre Ausbreitung zu verhindern und somit die Zunahme des Widerstandes auf ein Minimum zu verringern.

Nach einer noch weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Heizdraht zu einer Wendel gewickelt. Dadurch ist es möglich, die Ausbreitung der Risse im Heizdraht zu verhindern und so die Zunahme des Widerstandes auf ein Minimum zu verringern, ohne dadurch seine Formbarkeit zu einer Wendel zu beeinträchtigen.

35 Es entstehen in dem reinen W-Draht, der das Widerstandsheizelement bildet, nach der vorliegenden Erfindung keine Risse. Infolgedessen kann im Gegensatz zu dem bisherigen Stand der Technik, nach dem derartige Keramikheizeinsätze nicht hergestellt werden können, die Zunahme des Widerstandes auf ein Minimum verringert werden und können die entstehenden Keramikheizeinsätze einem Hochspannungsbetrieb standhalten. Überdies ermöglicht die vorliegende Erfindung des weiteren die Herstellung von Keramikheizeinsätzen mit einer ausgezeichneten Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen. D.h. es wird möglich, Keramikglühkerzen herzustellen, die beispielsweise mit 24 V betrieben werden und einen hohen Erwärmungsgrad, eine Nachglühtemperatur von 1300°C und eine garantierte Laufleistung von 100 000 km aufweisen. Zudem ermöglicht die vorliegende Erfindung die Verwendung von Seltenerden als Sinterhilfen, die eine ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit besitzen und bei hohen Temperaturen eingesetzt werden können.

#### 45 KURZE BESCHREIBUNGEN DER ZEICHNUNGEN

In den Zeichnungen zeigen:

Fig. 1 ein Ablaufdiagramm des Verfahrens zur Herstellung eines Keramikheizeinsatzes gemäß der vorliegenden Erfindung;

50 Fig. 2 eine schematische Darstellung der Struktur eines wärmebehandelten Widerstandsheizelements bei einer Vergrößerung auf den 1000fachen Durchmesser;

Fig. 3 eine schematische Darstellung der Struktur eines nichtwärmebehandelten Widerstandsheizelements bei einer Vergrößerung auf den 1000fachen Durchmesser; und

Fig. 4 eine schematische Schnittdarstellung des Aufbaus der Keramikglühkerze gemäß der vorliegenden Erfindung.

55

#### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN ANWENDUNGSFORMEN

Eine erste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung soll nun im besonderen beschrieben werden.

60

##### Erste Ausführungsform

Fig. 1 ist ein Ablaufdiagramm des Verfahrens zur Herstellung eines Keramikheizeinsatzes gemäß der vorliegenden Erfindung.

65 Zuerst wird ein W-Metalldraht, der als Widerstandsheizelement dient, gezogen und zu einer Wendel gewickelt. Danach wird diese Wendel einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 1900 bis 3000°C unterzogen und in einem Keramikpulver eingebettet. Anschließend wird dieses Keramikpulver formgepret. Im Anschluß daran wird das entstehende Formteil entfettet und bei einer Temperatur von 1650 bis 1900°C heißgepreßt.

Im Ergebnis der beschriebenen Wärmebehandlung besitzen die Kristallkörner 1 des W-Metalldrahtes eine längliche



Form mit Anisotropie, wie es in Fig. 2 dargestellt ist, bei der es sich um eine schematische Ansicht der Mikrostruktur (bei einer Vergrößerung auf den 1000fachen Durchmesser) eines bei 2200°C wärmebehandelten W-Metalldrahtes handelt. Diese anisotrope Struktur entsteht durch den Einfluß eines Dotierungsmittels, das dem W-Metalldraht zugesetzt wurde, und die sich ergebende Veränderung der Form der Kristallkörner 1 verhindert die Ausbreitung der Risse 2 und verringert dadurch die Zunahme des Widerstandes auf ein Minimum. Im Gegensatz dazu werden dann, wenn der W-Metalldraht nicht wärmebehandelt wird, isometrische Kristallkörner 1 mit einem Durchmesser von mehreren bis 10 µm während des Heißpressens bei einer Temperatur von 1650 bis 1900°C gebildet, wie es in Fig. 3 dargestellt ist. Es wird vermutet, daß Kristallkörner 1 mit dieser Form die an den Korngrenzen 3 entstandenen Risse 2 entlang der Korngrenzen 3 ausbreiten lassen und infolgedessen leicht wachsen. Fig. 3 zeigt eine schematische Darstellung der Mikrostruktur (bei einer Vergrößerung auf den 1000fachen Durchmesser) eines bei 1900°C heißgepreßten W-Metalldrahtes ohne jede Wärmebehandlung.

Es wird angenommen, daß eine aus länglichen Kristallkörnern 1 bestehende anisotrope Struktur, nachdem sie durch eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 1900 bis 3000°C entstanden ist, während eines anschließenden Heißpressens bei einer Temperatur von 1650 bis 1900°C keiner Veränderung unterliegt und die Ausbreitung der Risse 2 verhindert.

Wird der Ausgangswerkstoff für den W-Metalldraht der vorstehend beschriebenen Wärmebehandlung unterzogen, dann treten Einschränkungen bei der Formung des Drahtes zu einem Widerstandsheizelement auf, weil er den während des Wickelns auftretenden Spannungen nicht standhalten kann. Andererseits ist die vorstehend beschriebene Wärmebehandlung unwirksam, wenn sie nach dem Heißpressen durchgeführt wird, weil sich die Risse dann bereits gebildet haben. Darüber hinaus ist es unmöglich, die Wärmebehandlung über die durch die Wärmebeständigkeit des umgebenden Keramikwerkstoffs auferlegte Grenze hinaus durchzuführen. Dementsprechend wird die vorstehend beschriebene Wärmebehandlung vorzugsweise zwischen dem Wickeln und dem Heißpressen durchgeführt.

Liegt die Wärmebehandlungstemperatur unter 1900°C, dann ist die Wiederherstellung der Ziehbarkeit, die eine Sekundärrekristallisation begleitet, unzureichend und kann eine Verhütung des Wachstums der Risse nicht erwartet werden. Andererseits kann eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur über 3000°C praktisch einzig und allein durch das Hindurchfließen eines elektrischen Stromes erfolgen. Das ist jedoch unzuverlässig, weil der Draht während des Stromdurchflusses häufig bricht oder sich nach dem Heißpressen eine Zunahme des Widerstandes ergibt. Folglich liegt die Wärmebehandlungstemperatur vorzugsweise im Bereich von 1900 bis 3000°C. Darüber hinaus beträgt die Wärmebehandlungsdauer vorzugsweise 0,5 bis 60 min. Liegt die Wärmebehandlungsdauer unter 0,5 min, dann ergeben sich Schwierigkeiten dahingehend, daß die gewünschte Kristallform aufgrund einer unzureichenden Rekristallisation nicht erhalten werden kann. Liegt die Wärmebehandlungsdauer über 60 min, dann ergeben sich Schwierigkeiten dadurch, daß die Versprödung des Drahtes beschleunigt wird.

Eine schematische Darstellung des Aufbaus einer Keramikglühkerze gemäß der vorliegenden Erfindung wird in Fig. 4 gezeigt. Am äußeren Umfang ist diese Keramikglühkerze 4 mit einer Abschlußkappe 5 abgedeckt. Ein zylindrisches Rohr 6 ist in die Anschlußkappe 5 eingesetzt, und darüber hinaus ist ein zu einem Stab geformter Keramikwerkstoff 7 darin untergebracht. In diesem Keramikwerkstoff 7 sind eine Wendel 8 aus W-Metalldraht als Widerstandsheizelement und Zuleitungen 9 eingebettet, die mit der Wendel 8 verbundene elektrische Leiter darstellen.

Eine zweite Ausführungsform der vorliegenden Erfindung soll nun genauer beschrieben werden.

## Zweite Ausführungsform

### (1) Keramikwerkstoff und Sinterhilfe

Der im Produktionsverfahren der vorliegenden Erfindung verwendete Keramikwerkstoff wird vorzugsweise unter Feinkeramikwerkstoffen ausgewählt. Für Keramikheizeinsätze oder Keramikglühkerzen werden vorzugsweise die Keramikwerkstoffe aus Siliciumnitrid oder Siliciumcarbid, die eine Sinterhilfe enthalten, verwendet. Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) wird u. a. wegen seiner Temperaturwechselbeständigkeit als Keramikwerkstoff besonders bevorzugt.

Die Sinterhilfen verbleiben nach dem Brennen an den Korngrenzen und bilden Glas- und Kristallphasen. Die Oxidationsbeständigkeit und andere Eigenschaften, wie beispielsweise die Festigkeit und die Hochtemperaturfestigkeit, werden im wesentlichen durch die Arten dieser Glas- und Kristallphasen bestimmt. Für Keramikheizeinsätze oder Keramikglühkerze werden Sinterhilfen mit ausgezeichneten Hochtemperatureigenschaften, wie beispielsweise Yttriumoxid-Aluminiumoxid, Yttriumoxid und Yttrium(III)-oxid, bevorzugt verwendet. Unter anderem finden vorzugsweise Sinterhilfen, die allein Elemente der Seltenerden enthalten, im Hinblick auf die Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen und die Temperaturwechselbeständigkeit Verwendung. Überdies kann ein Nitrid eines Elements der Gruppe IIIa, IVa oder Va in der Periodentabelle als Zusatz zur Verhütung der Silifikation von W hinzugegeben werden. Molybdänsilicid, wie es durch  $\text{MoSi}_2$  typisiert wird, besitzt einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten von  $8,25 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , der größer als der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient von Siliciumnitrid und W ist (d. h.  $3,40 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  bzw.  $4,6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ). Durch den Zusatz von Molybdänsilicid in einer Menge (nicht größer als 25 Vol.-%), die das Molybdänsilicid keine kontinuierliche Bahn bilden läßt, kann der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient des Keramikwerkstoffs an den von W herangebracht werden. Die zwischen ihnen hervorgerufenen Wärmespannungen können dadurch abgeschwächt werden, so daß die Betriebslebensdauer und die Zuverlässigkeit des Keramikheizeinsatzes oder der Keramikglühkerze verlängert bzw. erhöht werden. Wie in den Beispielen noch genauer beschrieben wird, ist der Einfluß dieses Zusatzes stärker, wenn der Drahtdurchmesser kleiner wird. D. h. die Betriebslebensdauer und die Zuverlässigkeit beispielsweise einer für den Betrieb mit 24 V vorgesehenen Keramikglühkerze werden dadurch verbessert. Überdies wird unter Berücksichtigung der Festigkeit, der Oxidationsbeständigkeit und anderer Eigenschaften die hinzugegebene Molybdänsilikatmenge zweckmäßigerweise so gewählt, daß sie im Bereich von 5 bis 25 Vol.-% liegt.

## (2) Widerstandsheizelement

Da das Widerstandsheizelement eines Keramikheizeinsatzes oder einer Keramikglühkerze auf eine Temperatur von 1400°C oder darüber erwärmt wird, findet Wolfram mit dem höchsten Schmelzpunkt aller Metalle und einem niedrigen Dampfdruck Verwendung. Für den Zweck der vorliegenden Erfindung wird reines Wolfram mit einem Reinheitsgrad von nicht weniger als 99,99% und einer Rekristallisationstemperatur von etwa 1300°C verwendet. Der Grund für den Einsatz von reinem Wolfram wird im folgenden beschrieben.

Wird reines Wolfram für den W-Glühfaden einer elektrischen Glühlampe oder dergleichen verwendet, dann kommt es zu einem Durchhängen, d. h. zu einer Erscheinung, bei der der Glühfaden während der Beleuchtung locker durchhängt, wodurch es zu einer Verringerung der Helligkeit und einer Verkürzung der Betriebslebensdauer der Glühlampe kommt. Es ist dementsprechend allgemein üblich, Dotierungsmittel, wie beispielsweise K, Al und Si, zur Bildung einer länglichen und verzahnten Struktur durch Sekundärrekristallisation hinzuzugeben und das dabei entstehende dotierte Wolfram ohne Durchhängungseigenschaften zu verwenden. Werden jedoch W-Fäden in Keramikheizeinsätzen oder Keramikglühkerzen verwendet, dann spielen diese Durchhängungseigenschaften keine Rolle, die Ausbildung von Rissen stellt dagegen ein schwerwiegendes Problem dar.

Bei dotiertem W tritt nur eine Primärrekristallisation besonders im Heißpreßtemperaturbereich von 1700 bis 2000°C auf, wodurch isometrische Kristallkörner mit einem Durchmesser im Bereich von mehreren bis 10 µm entstehen. Dementsprechend neigen die Risse, die an den Korngrenzen durch Spannungen entstanden sind, die im W-Draht während des Heißpressens oder durch den Unterschied der Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen dem W-Draht und dem Keramikwerkstoff während des Abkühlens des W-Drahtes hervorgerufen werden, zu einer Ausbreitung in der aus Kristallkörnern der genannten Form bestehenden Struktur. Die Risse breiten sich dadurch leicht aus und führen zu einer Zunahme des Widerstandes.

Andererseits werden bei reinem W im Heißpreßtemperaturbereich von 1700 bis 2000°C grobe Kristallkörner mit einem Durchmesser von nicht weniger als 10 µm erzeugt. Es wird überdies vermutet, daß die Korngrenzen durch das wesentliche Fehlen von Verunreinigungen an den Korngrenzen stark ausgeprägt sind. Infolgedessen wird angenommen, daß im W-Draht keine Risse entstehen, selbst wenn Spannungen im W-Draht während des Heißpressens oder durch den Unterschied des Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen dem W-Draht und dem Keramikwerkstoff während des Abkühlens des W-Drahtes hervorgerufen werden. Aus diesem Grund kann die Zunahme des Widerstandes des W-Drahtes während des Brennens auf ein Minimum verringert werden, so daß der W-Draht, der das Widerstandsheizelement bildet, selbst dann nicht bricht, wenn der Keramikheizeinsatz oder die Keramikglühkerze wiederholt zyklischen thermischen Beanspruchungen ausgesetzt wird.

Dementsprechend muß das in der vorliegenden Erfindung eingesetzte Widerstandsheizelement aus reinem W-Werkstoff bestehen.

## (3) Verfahren zur Herstellung eines Keramikheizeinsatzes oder einer Keramikglühkerze

Zuerst wird reiner W-Draht (d. h. Draht aus sogenanntem unlegiertem Wolfram) in einem Formteil aus Keramikwerkstoff eingebettet.

Zu den Verfahren, die für dieses Einbetten angewendet werden können, gehören Spritzgießen, einachsiges Pressen, Gießen, Gelgießen und dergleichen. Dabei wird im Hinblick auf die Produktionsausbeute, Formbarkeit und automatische Steuerung am meisten das einachsige Pressen bevorzugt. Beim einachsigen Pressen wird ein W-Faden auf die Hälfte des Keramikpulvers gelegt und mit dem übrigen Keramikpulver bedeckt und diese Einheit zu einem Formteil gepreßt.

Anschließend wird dieses Formteil aus Keramikwerkstoff entfettet, in eine Graphitform gelegt und bei einer Temperatur von 1700 bis 2000°C heißgepreßt. Liegt die Heißpreßtemperatur unter 1700°C, kann weder der Keramikwerkstoff zufriedenstellend gesintert noch eine zufriedenstellende Sekundärrekristallisation bei dem im Formteil aus Keramikwerkstoff eingebetteten reinen W-Draht ausgelöst werden. Überdies kann, wenn der Keramikwerkstoff Siliciumnitrid enthält, die  $\alpha$ -Phase im Sinterkörper zurückbleiben und zu einer Verschlechterung der Eigenschaften, beispielsweise der Festigkeit, führen. Liegt andererseits die Heißpreßtemperatur über 2000°C, dann schreitet die Silifikation des reinen W-Drahtes in übermäßigem Ausmaß fort, wodurch es zu einem erhöhten Widerstand kommt. Die Heißpreßtemperatur sollte demgemäß vorzugsweise im Bereich von 1700 bis 2000°C liegen. Der bevorzugte Temperaturbereich für  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{SiC}$  liegt aber besser noch bei 1700 bis 1800°C bzw. bei 1900 bis 2000°C.

Anschließend wird der entstehende gesinterte Keramikkörper durch Schleifen in eine gewünschte Form gebracht und als Keramikheizeinsatz- oder Keramikglühkerzenspitze verwendet. Schließlich wird ein Keramikheizeinsatz oder eine Keramikglühkerze dadurch erhalten, daß die erwähnte Spitze in ein Rohr oder ein Gehäuse eingesetzt wird.

Die vorliegende Erfindung soll nun genauer unter Bezugnahme auf folgende Beispiele erläutert werden.

## Beispiel 1

Es wurden Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) als Keramikwerkstoff, W-Metalldrähte mit einem Durchmesser von 0,20 mm als Widerstandsheizelemente und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  als Sinterhilfe verwendet. Diese W-Metalldrähte wurden bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 1500°C bis 3300°C einer Wärmebehandlung unterzogen und anschließend im Keramikwerkstoff aus Siliciumnitrid eingebettet. Die dabei entstehenden Einheiten wurden bei 1900°C heißgepreßt.

Danach wurde bei jedem der entstehenden Produkte die Zunahme des Widerstandes je Zeiteinheit und die Kristallkorngröße des W-Metalldrahtes gemessen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 nach der Wärmebehandlungstemperatur des W-Metalldrahtes angegeben. Was die Kristallkorngröße betrifft, so wird die Längskorngröße durch L, die Radialkorngröße durch T und das Verhältnis von L/T durch R dargestellt. Aus Tabelle 1 kann entnommen werden, daß unter den Wärmebehandlungstemperaturen der W-Metalldrähte die Temperaturen im Bereich von 1900 bis 3000°C die durch T (Radialkorngröße)  $\geq 5 \mu\text{m}$  und  $R = 1,5-100$  definierten Bedingungen erfüllen.



# DE 199 08 764 A 1

Tabelle 1

$\text{Si}_3\text{N}_4$  (mit 8 Masse%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  als Sinterhilfe), Heißpreßtemperatur  $1900^\circ\text{C}$ , W-Drähte mit einem Durchmesser von 0,2 mm.

Wärme- behandlungs- temperatur ( $^\circ\text{C}$ )	Erwärmung durch Strom- durchfluß (Zunahme des Widerstandes je Zeiteinh.)	Längskorngröße (L) $\mu\text{m}$	Radialkorngröße (T) $\mu\text{m}$	R (L/T)
1 500	2,6	20	3	6,6
1 600	2,7	21	3	7,0
1 700	2,6	20	4	5,0
1 800	2,5	20	4	5,0
1 900	2,3	32	7	4,6
2 000	2,2	40	24	1,7
2 100	1,6	48	25	1,9
2 200	1,1	56	26	2,2
2 300	1,1	60	28	2,1
2 400	1,1	78	35	2,2
2 500	1	102	40	2,6
2 600	1,1	220	39	5,6
2 700	1,2	240	45	5,3
2 800	1,1	265	45	5,9
2 900	1,2	275	50	5,5
3 000	1,1	350	47	7,4
3 100	1,5	450	46	9,8
3 200	x (geschmolzen)	-	-	
3 300	x (geschmolzen)	-	-	

Beispiel 2

Es wurden Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) als Keramikwerkstoff, W-Metalldrähte mit einem Durchmesser von 0,20 mm als Widerstandsheizelemente und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  als Sinterhilfe verwendet. Diese W-Metalldrähte wurden bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von  $1500^\circ\text{C}$  bis  $2200^\circ\text{C}$  einer Wärmebehandlung unterzogen und anschließend im Keramikwerkstoff aus Siliciumnitrid eingebettet. Die dabei entstehenden Einheiten wurden bei  $1900^\circ\text{C}$  heißgepreßt.

Danach wurde bei jedem der entstehenden Produkte die Zunahme des Widerstandes je Zeiteinheit und die Kristallkorngröße des W-Metalldrahtes gemessen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 2 nach der Wärmebehandlungstemperatur des W-Metalldrahtes angegeben. Aus Tabelle 2 kann entnommen werden, daß unter den Wärmebehandlungstemperaturen der W-Metalldrähte die Temperaturen im Bereich von 1800 bis  $2200^\circ\text{C}$  die durch T (Radialkorngröße)  $\geq 5 \mu\text{m}$  und  $R = 1,5-100$  definierten Bedingungen erfüllen.

Tabelle 2

$\text{Si}_3\text{N}_4$  (mit 8 Masse%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  als Sinterhilfe), Heißpreßtemperatur  $1900^\circ\text{C}$ , W-Drähte mit einem Durchmesser von 0,2 mm.

Wärme- behandlungs- temperatur ( $^\circ\text{C}$ )	Erwärmung im Elektro- ofen (Zunahme des Widerstandes je Zeiteinh)	Längskorngröße (L) $\mu\text{m}$	Radialkorngröße (T) $\mu\text{m}$	R (L/T)
1 500	2,4	20	3	6,6
1 600	2,4	21	3	7,0
1 700	2,3	20	4	5,0
1 800	2,5	20	13	1,5
1 900	2,2	35	14	2,7
2 000	1,7	52	28	1,9
2 100	1,4	65	27	2,4
2 200	1,1	80	29	2,8

Beispiel 3

Wurden die W-Metalldrähte mit verschiedenen Durchmessern wärmebehandelt oder nicht wärmebehandelt, erfolgte eine Messung der Zunahme ihres Widerstandes je Zeiteinheit. Diese W-Metalldrähte wurden zudem wiederholt Erwärmungs- und Abkühlungszyklen unterzogen, und danach wurde die Zunahme ihres Widerstandes je Zeiteinheit gemessen.

Im besonderen wurden Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) als Keramikwerkstoff, W-Metalldrähte mit verschiedenen Durchmessern im Bereich von 0,05 bis 0,20 mm als Widerstandsheizelemente und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Sinterhilfen verwendet. Diese W-Metalldrähte wurden bei  $2200^\circ\text{C}$  wärmebehandelt und anschließend im Keramikwerkstoff aus Siliciumnitrid eingebettet. Die dabei entstehenden Einheiten wurden bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von  $1700$  bis  $1900^\circ\text{C}$  heißgepreßt. Anschließend wurde bei jedem entstehenden Produkt die Zunahme des Widerstandes des W-Metalldrahtes je Zeiteinheit gemessen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind nach dem Durchmesser des W-Metalldrahtes und der Heißpreßtemperatur in den Tabellen 3 bis 6 angegeben.

Tabelle 3 zeigt im besonderen die Zunahme des Widerstandes von bei  $2200^\circ\text{C}$  wärmebehandelten W-Metalldrähten je Zeiteinheit, während Tabelle 4 die Zunahme des Widerstandes von nicht wärmebehandelten W-Metalldrähten je Zeiteinheit zeigt. Überdies zeigt Tabelle 5 die Zunahme des Widerstandes von W-Metalldrähten, die bei  $2200^\circ\text{C}$  wärmebehandelt und wiederholt 10 000 Erwärmungs- und Abkühlungszyklen ausgesetzt wurden, je Zeiteinheit, während Tabelle 6 die Zunahme des Widerstandes von W-Metalldrähten je Zeiteinheit zeigt, die nicht wärmebehandelt, sondern wiederholt 10 000 Erwärmungs- und Abkühlungszyklen ausgesetzt wurden.

Tabelle 3

Zunahme des Widerstandes von W-Drähten (wärmebehandelt bei  $2200^\circ\text{C}$ ) mit verschiedenen Durchmessern je Zeiteinheit bei verschiedenen Heißpreßtemperaturen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (mit 5 Masse%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und 4 Masse%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Sinterhilfen).

Heißpreß- temperatur	$\phi$ 0,05 mm	$\phi$ 0,10 mm	$\phi$ 0,15 mm	$\phi$ 0,20 mm
1 700 $^\circ\text{C}$	1,4	1,1	1,0	1,0
1 800 $^\circ\text{C}$	1,4	1,1	1,0	1,0
1 900 $^\circ\text{C}$	1,4	1,1	1,1	1,0

Tabelle 4

Zunahme des Widerstandes von W-Drähten (nicht wärmebehandelt) mit verschiedenen Durchmessern je Zeiteinheit bei verschiedenen Heißpreßtemperaturen.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (mit 5 Masse%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und 4 Masse%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Sinterhilfen).

Heißpreß- temperatur	$\phi$ 0,05 mm	$\phi$ 0,10 mm	$\phi$ 0,15 mm	$\phi$ 0,20 mm
1 700 °C	6,5	3,5	1,5	1,3
1 800 °C	9,0	5,0	2,0	1,5
1 900 °C	Unendlich groß	Unendlich groß	2,4	1,6

Tabelle 5

Zunahme des Widerstandes von W-Drähten (wärmebehandelt bei 2200°C, nachdem sie 10 000 Erwärmungs- und Abkühlungszyklen unterzogen wurden).  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (mit 5 Masse%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und 4 Masse%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Sinterhilfen).

Heißpreß- temperatur	$\phi$ 0,05 mm	$\phi$ 0,10 mm	$\phi$ 0,15 mm	$\phi$ 0,20 mm
1 700 °C	1,4	1,1	1,0	1,0
1 800 °C	1,5	1,1	1,0	1,0
1 900 °C	1,5	1,2	1,1	1,0

Tabelle 6

Zunahme des Widerstandes von W-Drähten (nicht wärmebehandelt) mit verschiedenen Durchmessern bei verschiedenen Heißpreßtemperaturen.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (mit 5 Masse%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und 4 Masse%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Sinterhilfen).

Heißpreß- temperatur	$\phi$ 0,05 mm	$\phi$ 0,10 mm	$\phi$ 0,15 mm	$\phi$ 0,20 mm
1 700 °C	Unendlich groß	Unendlich groß	1,6	1,3
1 800 °C	Unendlich groß	Unendlich groß	4,5	1,9
1 900 °C	Unendlich groß	Unendlich groß	Unendlich groß	2,4

Aus Tabelle 3 kann entnommen werden, daß bei einer Wärmebehandlung der W-Metalldrähte bei 2200°C die Veränderung der Zunahme des Widerstandes je Zeiteinheit entsprechend dem Drahtdurchmesser abgeschwächt und selbst bei Drahtdurchmessern von 0,10 mm und darunter kein besonderes Problem beobachtet wurde. Aus Tabelle 4 kann jedoch entnommen werden, daß die Zunahme des Widerstandes je Zeiteinheit zunahm, wenn der Drahtdurchmesser auf 0,10 mm oder darunter verringert wurde. Besonders bei einer Heißpreßtemperatur von 1900°C wurde die Zunahme des Widerstandes je Zeiteinheit unendlich groß (d. h. der Draht wurde zerstört).

Aus Tabelle 5 kann überdies entnommen werden, daß bei einer Wärmebehandlung der W-Metalldrähte bei 2200°C und nach wiederholter Durchführung von 10 000 Erwärmungs- und Abkühlungszyklen die Veränderung der Zunahme des Widerstandes je Zeiteinheit entsprechend dem Drahtdurchmesser abgeschwächt wurde und selbst bei Drahtdurchmessern von 0,10 mm und darunter kein besonderes Problem beobachtet wurde. Tabelle 4 zeigt, daß bei einer Verringerung des Drahtdurchmessers auf 0,10 mm oder darunter die Zunahme des Widerstandes je Zeiteinheit bei allen Heißpreßtemperaturen unendlich groß wurde (d. h. der Draht wurde zerstört).

Der herkömmlichen Nachteil, daß W-Metalldrähte mit einem Durchmesser von 0,1 mm oder darunter eine signifikante Zunahme des Widerstandes je Zeiteinheit aufweisen und bei einer wiederholten Erwärmung und Abkühlung leicht zerstört werden können, kann somit durch die Wärmebehandlung von W-Metalldrähten bei 2200°C vollständig beseitigt werden.

Überdies ermöglicht die vorliegende Erfindung, W-Metalldrähte mit einem Durchmesser von 0,05 mm in einem Keramikwerkstoff einzubetten und dadurch Produkte zu erhalten, die einem Hochspannungsbetrieb standhalten können, im Gegensatz zu dem bisherigen Stand der Technik, nach dem derartige Produkte nicht hergestellt werden konnten.

## Beispiel 4

Es wurden Versuche unter Verwendung eines Keramikwerkstoffs in Kombination mit einer Seltenerdesinterhilfe (z. B. Yttriumoxid, Yttrium(III)-oxid oder Vanadiumoxid) durchgeführt, von denen bekannt ist, daß sie eine ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit besitzen und bei hohen Temperaturen eingesetzt werden können. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7

W-Drähte (wärmebehandelt bei 2200°C); die Zunahme des Widerstandes je Zeiteinheit, nachdem sie wiederholt 10 000 Erwärmungs- und Abkühlungszyklen ausgesetzt wurden, und die Dicke einer oxidierten Schicht, die sich im Keramikwerkstoff nach der Prüfung bildete;  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (mit 8 Masse%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  als Sinterhilfe).

Heißpreß- temperatur	Relative Dichte	Zunahme des Widerstandes je Zeiteinheit nach der Prüfung	Dicke der oxidierten Schicht nach der Prüfung
1 700 °C	86,3 %	Unendlich groß	10,5 µm
1 800 °C	92,1 %	5,2	6,2 µm
1 900 °C	98,7 %	1,1	1,2 µm

Im besonderen wurden Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) als Keramikwerkstoff, W-Metalldrähte als Widerstandsheizelemente und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  als Sinterhilfe für den Keramikwerkstoff verwendet. Die W-Metalldrähte wurden bei 2200°C wärmebehandelt und in einem Keramikpulver eingebettet. Die dabei entstehenden Einheiten wurden bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 1700 bis 1900°C heißgepreßt. Bei jedem dabei entstehenden Produkt wurde die Zunahme des Widerstandes des W-Metalldrahtes je Zeiteinheit, nachdem dieser wiederholt 10 000 Erwärmungs- und Abkühlungszyklen unterzogen wurde, und die Dicke einer im Keramikwerkstoff gebildeten oxidierten Schicht gemessen. Tabelle 7 zeigt die dabei erhaltenen Ergebnisse. Ein Heißpressen bei 1900°C ist bisher unmöglich gewesen. Es ist daher bei Verwendung dieser Sinterhilfe oftmals geschehen, daß deren eigene Oxidationsbeständigkeit aufgrund einer unzureichenden relativen Dichte nicht erreicht werden konnte und die Oxidation des W-Drahtes über miteinander verbundene Poren, die zur Oberfläche hin offen sind, abläuft und schließlich zum Bruch des W-Drahtes führt. Die vorliegende Erfindung ermöglicht im Gegensatz dazu ein Heißpressen bei 1900°C und infolgedessen die Herstellung von Keramikheizeinsätzen mit einer ausgezeichneten Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen.

## Beispiel 5

Dieses Beispiel ist ein Vergleichsbeispiel, bei dem Molybdänsilicid ( $\text{MoSi}_2$ ) dem aus Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) bestehenden Keramikwerkstoff zugesetzt wurde und W-Metalldrähte mit kleineren Durchmessern als Heizeinsätze verwendet wurden. Die Zunahme des Widerstandes der W-Drähte je Zeiteinheit ist in der Tabelle 8 angegeben.



Tabelle 8

W-Drähte (wärmebehandelt bei 2 200 °C); die synergistische Wirkung eines Molybdänsilicid-Zusatzes zum  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; Heißpreßtemperatur 1 900 °C.

Zusatzmenge von $\text{MoSi}_2$	Spezifischer Wider- stand des Keramikwerkstoffs	Zunahme des Widerstandes eines W-Drahtes mit $\phi$ 0,01 mm je Zeiteinh. nach dem Sintern	Zunahme des Widerstandes eines W-Drahtes mit $\phi$ 0,03 mm je Zeiteinh. nach dem Sintern	Zunahme des Widerstandes eines W-Drahtes mit $\phi$ 0,05 mm je Zeiteinh. nach dem Sintern	Zunahme des Widerstandes eines W-Drahtes mit $\phi$ 0,05 mm (nicht wärmebehandelt) je Zeiteinh. nach dem Sintern
0 Vol.-%	Unendlich groß	Unendlich groß	3,5	1,4	Unendlich groß
3 Vol.-%	Unendlich groß	Unendlich groß	3,1	1,4	Unendlich groß
5 Vol.-%	Unendlich groß	5,2	2,8	1,3	Unendlich groß
10 Vol.-%	Unendlich groß	4,7	2,6	1,3	Unendlich groß
15 Vol.-%	Unendlich groß	2,5	1,8	1,2	Unendlich groß
25 Vol.-%	Unendlich groß	2,0	1,5	1,1	Unendlich groß
28 Vol.-%	4E-4	Nicht meßbar	Nicht meßbar	Nicht meßbar	Nicht meßbar
30 Vol.-%	7E-5	Nicht meßbar	Nicht meßbar	Nicht meßbar	Nicht meßbar

Molybdänsilicid, wie es durch  $\text{MoSi}_2$  typisiert wird, besitzt einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten von  $8,25 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , der größer ist als der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient von Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) und W (d. h.  $3,40 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  bzw.  $4,6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ). Durch den Zusatz von Molybdänsilicid in einer Menge (nicht größer als 25 Vol.-%), die das Molybdänsilicid keine kontinuierliche Bahn bilden läßt, kann der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient des Keramikwerkstoffs an den des W-Metalldrahtes angenähert werden. Die zwischen ihnen verursachten Wärmespannungen können damit abgeschwächt werden. Die Wirksamkeit des Zusatzes von Molybdänsilicid zur Reduzierung der Zunahme des Widerstandes je Zeiteinheit wird in der Tabelle 8 gezeigt. Es kann daraus entnommen werden, daß allgemein die Zunahme des Widerstandes je Zeiteinheit mit zunehmender Zusatzmenge von  $\text{MoSi}_2$  geringer wird. Unter Berücksichtigung des Gesamtverhaltens, wie beispielsweise Festigkeit und Oxidationsbeständigkeit, wird die Zusatzmenge von  $\text{MoSi}_2$  zweckmäßigerweise so gewählt, daß sie im Bereich von 5 bis 25 Vol.-% liegt.

Tabelle 8 zeigt des weiteren die Zunahme des Widerstandes von W-Metalldrähten je Zeiteinheit mit einem Durchmesser von 0,05 mm, die nicht bei  $2200^\circ\text{C}$  wärmebehandelt wurden. Bei allen  $\text{MoSi}_2$ -Zusatzmengen war die Zunahme des Widerstandes unendlich groß, so daß Molybdänsilicid nicht zur gewünschten Wirkung führte. Das zeigt, daß der Zusatz von Molybdänsilicid nur dann wirksam ist, wenn es mit der Wärmebehandlung kombiniert eingesetzt wird.

#### Beispiel 6

##### Herstellung der Probekörper

Eine Mischung aus 91 Masse% Siliciumnitrid, 5 Masse% Yttriumoxid, 4 Masse% Aluminiumoxid als Formhilfe und Siliciumnitridkugeln wurden in ein Gefäß aus Siliciumnitrid gegeben und 24 Stunden unter Verwendung von Isopropylalkohol als Mahlmedium gemischt und gemahlen. Anschließend wurde die durch das Mischen erzeugte Schlamm mit einem Sprühtrockner getrocknet, um ein körniges Material (oder Pulver) mit einer Partikelgröße von etwa  $100\ \mu\text{m}$  zu erhalten. Anschließend wurden W-Wendel aus reinen W-Drähten mit einem Reinheitsgrad von 99,99% und einem Durchmesser von 0,05, 0,10, 0,15 bzw. 0,20 mm hergestellt. Jede Wendel wurde im Pulver so eingebettet, daß sie in der Mitte des Pulvers lag. Die dabei entstehende Einheit wurde einachsigt zu einem Formteil gepreßt. Anschließend wurden die so gebildeten Formteile bei einer Temperatur von 1700, 1800, 1900 und  $2050^\circ\text{C}$  heißgepreßt und anschließend in die Form einer Glühkerzenspitze geschliffen. Nur bei einer Heißpreßtemperatur von  $2050^\circ\text{C}$  wurde das Heißpressen unter Druckanwendung mit Stickstoffgas durchgeführt. Überdies wurden als Vergleichsbeispiel Glühkerzen wie oben beschrieben mit der Ausnahme hergestellt, daß W-Wendeln aus dotierten W-Drähten mit einem Reinheitsgrad von 99,95% und einem Durchmesser von 0,05, 0,10, 0,15 bzw. 0,20 mm verwendet wurden.

Darüber hinaus wurden körnige Werkstoffe wie vorstehend beschrieben mit der Ausnahme hergestellt, daß 2,5, 15 oder 50 Vol.-%  $\text{MoSi}_2$  zur Ausgangsmischung gegeben wurden. Es wurden W-Wendeln aus reinen W-Drähten mit einem Reinheitsgrad von 99,99% und einem Durchmesser von 0,05, 0,10, 0,15 bzw. 0,20 mm verwendet. Jede Wendel wurde im Pulver so eingebettet, daß sie in dessen Mitte lag. Die dabei entstehende Einheit wurde einachsigt zu einem Formteil gepreßt. Anschließend wurden die so hergestellten Formteile bei  $1800^\circ\text{C}$  heißgepreßt und anschließend in die Form einer Glühkerzenspitze geschliffen.

##### Messung des Widerstandes und der Zunahme des Widerstandes je Zeiteinheit

Es wurde der Widerstand jeder W-Wendel vor dem Einbetten in einem Formteil mit 1 angenommen und die Zunahme des Widerstandes je Zeiteinheit nach dem Schleifen in die Form einer Glühkerzenspitze ermittelt. Anschließend wurde eine Keramikglühkerze dadurch hergestellt, daß die Glühkerzenspitze mit einem Gehäuse und anderen Teilen zusammengesetzt wurde. Ihre Betriebsspannung wurde so gewählt, daß die Oberfläche der Kerze eine Sättigungstemperatur von  $1300^\circ\text{C}$  aufweisen würde. Diese Kerze wurde anschließend dadurch geprüft, daß sie 50 000 Erwärmungs- und Abkühlungszyklen unterzogen wurde, wobei jeder Zyklus darin bestand, die Kerze unter Strom zu setzen, um sie 30 s lang zu erwärmen, und danach 30 s an der Luft abkühlen zu lassen. Diese Prüfung soll eine Laufleistung von etwa 100 000 km unter tatsächlichen Einsatzbedingungen garantieren. Anschließend wurde die Glühkerzenspitze von der Kerze entfernt und die Zunahme ihres Widerstandes je Zeiteinheit dadurch ermittelt, daß ihr Widerstand unmittelbar nach dem Schleifen in die Form einer Glühkerzenspitze mit 1 angenommen wurde. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 9 bis 12 angegeben.

Ähnliche Zyklusprüfungen wurden des weiteren bei den Systemen mit einem Zusatz von 2,5, 15 oder 50 Vol.-%  $\text{MoSi}_2$  durchgeführt. Danach wurde die Glühkerzenspitze von jeder Kerze entfernt und die Zunahme ihres Widerstandes je Zeiteinheit dadurch ermittelt, daß ihr Widerstand unmittelbar nach dem Schleifen in die Form einer Glühkerzenspitze mit 1 angenommen wurde. Wurden jedoch 50 Vol.-%  $\text{MoSi}_2$  hinzugegeben, besaß der entstehende Keramikwerkstoff eine elektrische Leitfähigkeit in sich, so daß er infolgedessen für den Einsatz bei Glühkerzen ungeeignet war. Die Ergebnisse, die durch eine Messung der Zunahme des Widerstandes je Zeiteinheit bei den genannten Systemen (mit Ausnahme des Systems mit 50%  $\text{MoSi}_2$ ) erhalten wurden, sind in der Tabelle 13 angegeben.

# DE 199 08 764 A 1

Tabelle 9

Zunahme des Widerstandes von reinen W-Drähten je Zeiteinheit.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (mit 5 Masse%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und 4 Masse%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Sinterhilfen).

Heißpreß- temperatur	$\phi$ 0,05 mm	$\phi$ 0,10 mm	$\phi$ 0,15 mm	$\phi$ 0,20 mm
1 700 °C	1,07	1,10	1,01	1,00
1 800 °C	1,12	1,12	1,01	1,01
1 900 °C	1,18	1,14	1,12	1,01
2 050 °C	3,98	3,44	3,35	2,80

Tabelle 10

Zunahme des Widerstandes von reinen W-Drähten je Zeiteinheit, nachdem sie wiederholt 50 000 Erwärmungs- und Abkühlungszyklen unterzogen wurden.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (mit 5 Masse%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und 4 Masse%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Sinterhilfen).

Heißpreß- temperatur	$\phi$ 0,05 mm	$\phi$ 0,10 mm	$\phi$ 0,15 mm	$\phi$ 0,20 mm
1 700 °C	1,4	1,12	1,0	1,0
1 800 °C	1,5	1,15	1,0	1,0
1 900 °C	1,5	1,20	1,1	1,0
2 050 °C	Unendlich groß	Unendlich groß	Unendlich groß	Unendlich groß

Tabelle 11

Zunahme des Widerstandes von dotierten W-Drähten je Zeiteinheit.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (mit 5 Masse%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und 4 Masse%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Sinterhilfen).

Heißpreß- temperatur	$\phi$ 0,05 mm	$\phi$ 0,10 mm	$\phi$ 0,15 mm	$\phi$ 0,20 mm
1 700 °C	6,52	3,59	1,52	1,38
1 800 °C	9,08	5,00	2,13	1,53
1 900 °C	Unendlich groß	Unendlich groß	2,41	1,88
2 050 °C	Unendlich groß	Unendlich groß	Unendlich groß	Unendlich groß

Tabelle 12

Zunahme des Widerstandes von dotierten W-Drähten je Zeiteinheit, nachdem sie wiederholt 50 000 Erwärmungs- und Abkühlungszyklen unterzogen wurden.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (mit 5 Masse%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und 4 Masse%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Sinterhilfen).

Heißpreß- temperatur	$\phi$ 0,05 mm	$\phi$ 0,10 mm	$\phi$ 0,15 mm	$\phi$ 0,20 mm
1 700 °C	Unendlich groß	Unendlich groß	Unendlich groß	16,4
1 800 °C	Unendlich groß	Unendlich groß	Unendlich groß	18,8
1 900 °C	Unendlich groß	Unendlich groß	Unendlich groß	Unendlich groß
2 050 °C	Unendlich groß	Unendlich groß	Unendlich groß	Unendlich groß

Tabelle 13

Zunahme des Widerstandes von reinen W-Drähten je Zeiteinheit, nachdem sie wiederholt 50 000 Heizungs- und Abkühlungszyklen unterzogen wurden.

MoSi <sub>2</sub> - Zusatzmenge	$\phi$ 0,05 mm	$\phi$ 0,10 mm	$\phi$ 0,15 mm	$\phi$ 0,20 mm
2,5 Vol.-%	1,25	1,11	1,00	1,00
15 Vol.-%	1,21	1,09	1,00	1,00

Es kann aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen entnommen werden, daß die reinen W-Drähte bei jedem Drahtdurchmesser eine niedrigere Zunahme des Widerstandes je Zeiteinheit als die dotierten W-Drähte aufwiesen und überdies selbst bei einer Erhöhung der Heißpreßtemperatur nur eine geringfügige Zunahme des Widerstandes bei den reinen W-Drähten zu verzeichnen war. Darüber hinaus war dann, wenn die metallographische Struktur eines bei 2050°C heißgepreßten W-Drahtes beobachtet wurde, W bei über 70% der Querschnittsfläche des reinen W-Drahtes in  $\text{WSi}_2$  und  $\text{W}_3\text{Si}_5$  umgewandelt. Es wird folglich angenommen, daß die Zunahme des Widerstandes je Zeiteinheit nicht auf eine Rißbildung des W-Drahtes, sondern vielmehr auf eine Änderung der Struktur zurückzuführen ist. Wurde  $\text{MoSi}_2$  hinzugegeben, dann war bei reinen W-Drähten mit größerem Durchmesser keine spürbare Veränderung der Zunahme des Widerstandes gegenüber dem Fall ohne Zugabe von  $\text{MoSi}_2$  zu verzeichnen, wobei jedoch die reinen W-Drähte mit kleineren Durchmessern einen signifikanten Unterschied aufwiesen.

## Beispiel 7

## Herstellung der Probekörper

Keramikglühkerzen wurden wie im Beispiel 6 beschrieben mit dem Unterschied hergestellt, daß Yttriumoxid als Sinterhilfe, ein reiner W-Draht und ein dotierter W-Draht jeweils mit einem Durchmesser von 0,05 mm verwendet wurden und das Heißpressen bei 1900°C erfolgte.

## Messung des Widerstandes und der Zunahme des Widerstandes je Zeiteinheit

Der Widerstand des dotierten W-Drahtes erhöhte sich auf einen nicht meßbaren Wert über 3 k $\Omega$ , so daß diese Keramikglühkerze unbrauchbar war. Der Widerstand des reinen W-Drahtes betrug jedoch 0,6  $\Omega$ . Wurden einige Eigenschaften dieser Glühkerzen gemessen, dann betrug die Zeit 3,2 s bis zum Erreichen einer Temperatur von 800°C bei einer Betriebsspannung von 11 V und lag die Sättigungstemperatur bei einer Betriebsspannung von 14 V bei 1308°C. Diese Glühkerze wurde bei einer Betriebsspannung von 14 V genau wie im Beispiel des weiteren 650 000 Erwärmungs- und Abkühlungszyklen unterzogen. Ein Versagen durch Ausfall des Keramikteils oder Bruch des Drahtes wurde jedoch nicht beobachtet.

## Beispiel 8

Eine Keramikglühkerze wurde mit einer Wendel aus reinem W-Draht mit einem Durchmesser von 0,05 mm hergestellt. Bei einem Betrieb mit 24 V erreichte die Temperatur eines 3 mm langen Spitzenabschnittes des Keramikheizsatzteils 1315°C. Die Keramikglühkerze wurde bei einer Betriebsspannung von 24 V wie im Beispiel 6 des weiteren 50 000 Heizungs- und Abkühlungszyklen unterzogen. Ein Versagen durch Ausfall des Keramikteils oder Bruch des Drahtes wurde jedoch nicht beobachtet.



# DE 199 08 764 A 1

## Patentansprüche

1. Keramikheizeinsatz oder eine Keramikglühkerze mit einem Keramikwerkstoff, in dem ein Widerstandsheizelement eingebettet ist, das aus einem Heizdraht aus hochschmelzendem Metall besteht, wobei der Heizdraht einen Durchmesser von höchstens 0,4 mm besitzt und die Kristallkörner des Heizdrahtes eine solche Form aufweisen, daß das Verhältnis (R) der Längskorngröße (L) zur Radialkorngröße (T) im Bereich von 1,5 bis 100 liegt und die Radialkorngröße (T) nicht weniger als 5 µm beträgt. 5
2. Keramikheizeinsatz oder Keramikglühkerze nach Anspruch 1, bei dem bzw. der der Keramikwerkstoff 5 bis 25 Vol.-% Molybdänsilicid enthält.
3. Verfahren zur Herstellung eines Keramikheizeinsatzes oder einer Keramikglühkerze, das die Schritte Bereitstellen eines Heizdrahtes aus hochschmelzendem Metall als Widerstandsheizelement, Wärmebehandeln des Heizdrahtes bei einer Temperatur von 1900 bis 3000°C und Brennen des in einem Keramikwerkstoff eingebetteten Heizdrahtes zu einem integralen Sinterkörper umfaßt. 10
4. Verfahren zur Herstellung eines Keramikheizeinsatzes oder einer Keramikglühkerze nach Anspruch 3, bei dem der Heizdraht zu einer Wendel gewickelt und anschließend wärmebehandelt wird. 15
5. Keramikheizeinsatz oder Keramikglühkerze mit einem Keramikwerkstoff, in dem ein Widerstandsheizelement aus Wolframwerkstoff eingebettet ist, wobei der Wolframwerkstoff ein reiner Wolframwerkstoff ist, der einen Reinheitsgrad von nicht weniger als 99,99% besitzt und keine absichtlich hinzugefügten Spurenelemente zur Verhütung des Wachstums von Kristallkörnern enthält, wie beispielsweise Kalium (K), Aluminium (Al) und Silicium (Si).
6. Keramikheizeinsatz oder Keramikglühkerze nach Anspruch 5, bei dem bzw. der die Kristallstruktur des Wolframwerkstoffes, der das Widerstandsheizelement bildet, eine rekristallisierte Struktur mit einer Korngröße von nicht weniger als 10 µm ist. 20
7. Keramikheizeinsatz oder Keramikglühkerze nach Anspruch 5, bei dem bzw. der der Keramikwerkstoff 5 bis 25 Vol.-% Molybdänsilicid enthält.
8. Verfahren zur Herstellung eines Keramikheizeinsatzes oder einer Keramikglühkerze, das folgende Schritte umfaßt Bereitstellen eines reinen Wolframwerkstoffes, der einen Reinheitsgrad von nicht weniger als 99,99% besitzt und keine absichtlich hinzugefügten Spurenelemente zum Verhüten des Wachstums von Kristallkörnern enthält, wie beispielsweise Kalium, Aluminium und Silicium; Einbetten des reinen Wolframwerkstoffes in einem Keramikwerkstoff; und Heißpressen der dabei entstehenden Einheit bei einer Temperatur von 1700 bis 2000°C. 25

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

# FIG. 1

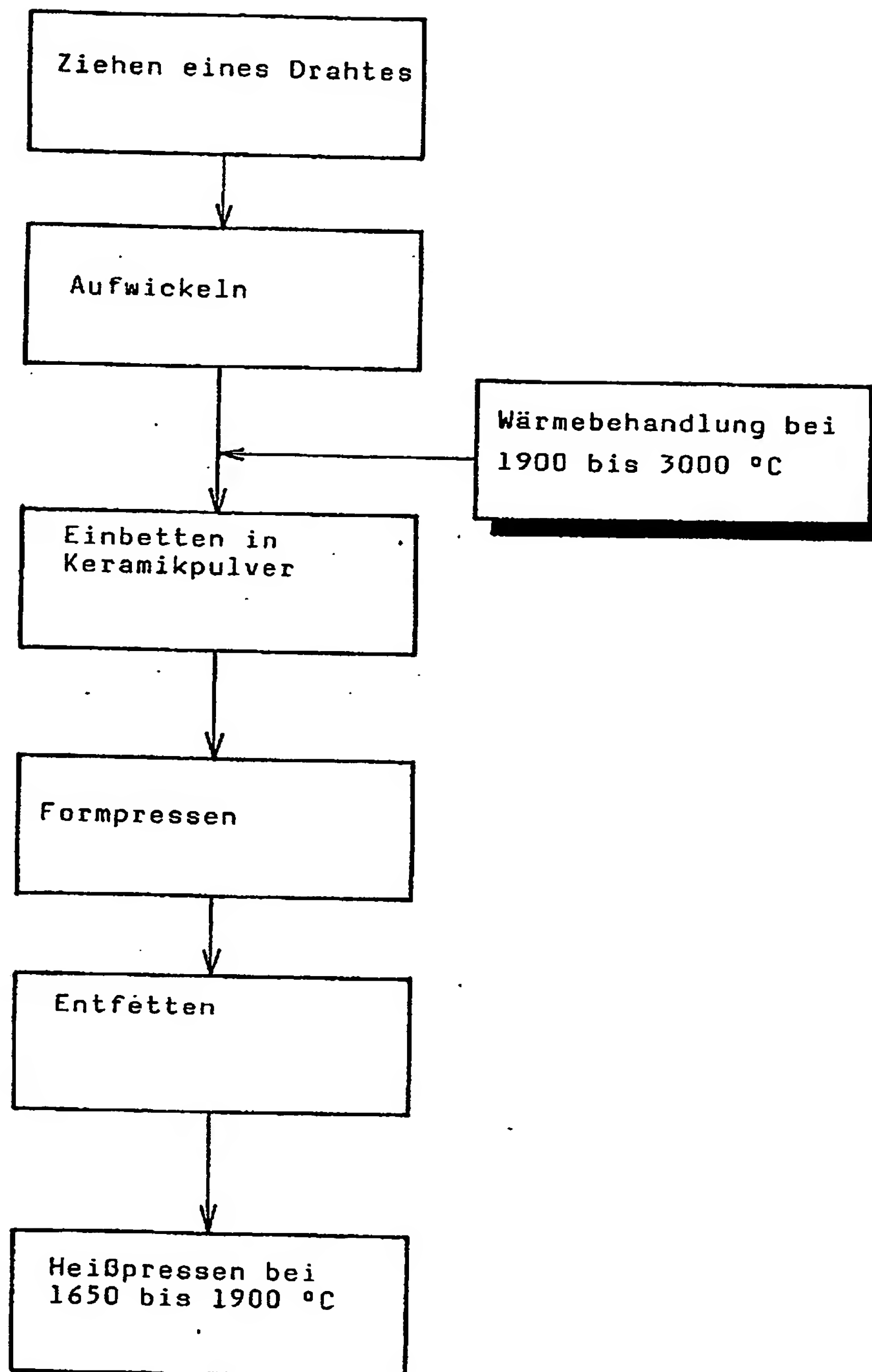


FIG. 2

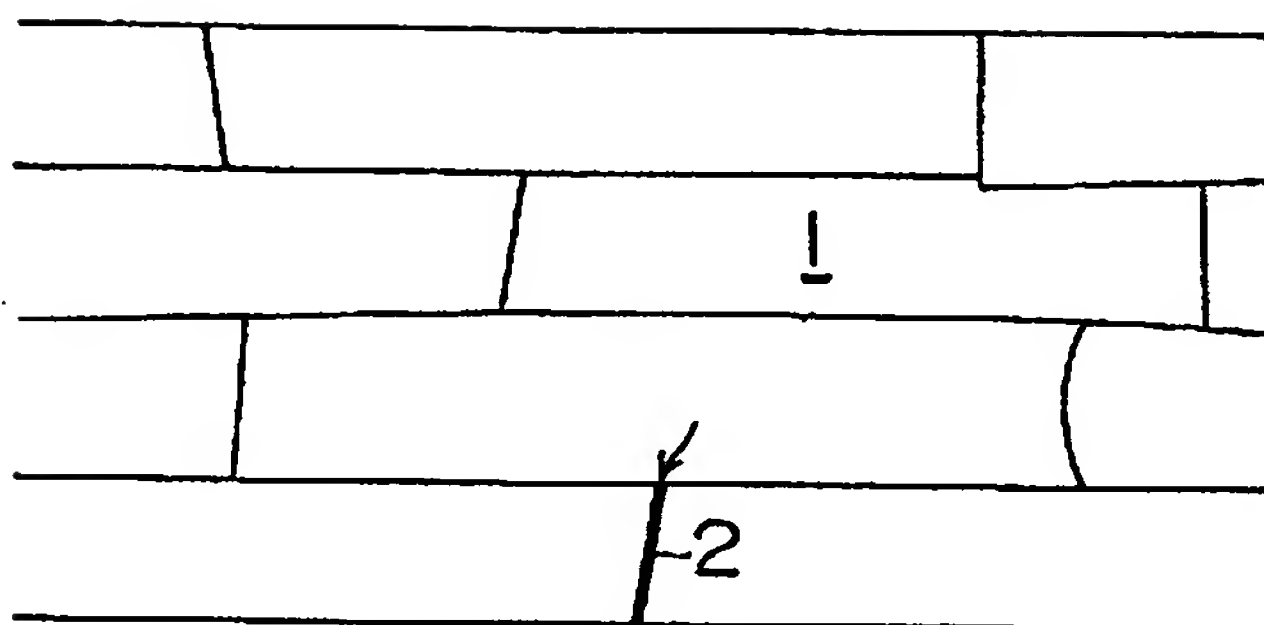


FIG. 3

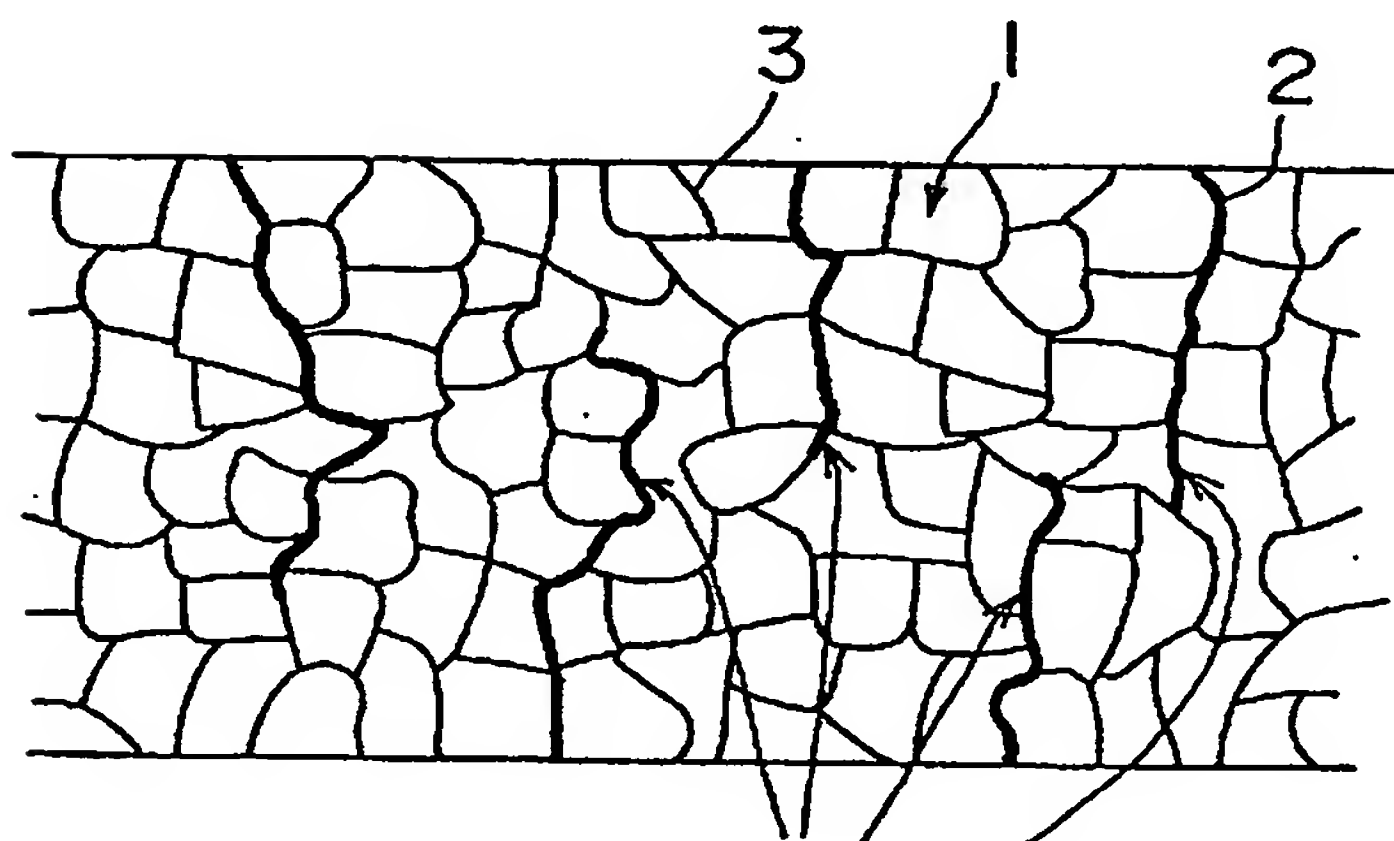


FIG. 4

